

JP patent publication Toku Kai Sho 60-92434 describes a method of processing concentrates, comprising: flash smelting, in the presence of oxygen and fluxes, of-a mixture of the iron-containing concentrates of sulphide copper- and/or sulphide copper-zinc; thereby producing a dispersed mixture of slag, metallic copper or white matte; effecting reduction of the copper and zinc oxides, contained in the molten slag, by means of a solid carbonaceous material with the resultant formation of a vapour-gas mixture containing zinc vapour, metallic copper and slag containing non-ferrous metal to be recovered; oxidizing the resultant vapour-gas mixture, to produce zinc oxide; and collecting the resultant zinc oxide; supplying basic flux or a mixture of basic flux and siliceous flux to produce highly basic slag during treatment of refining with a carbonaceous material used in an amount more than the stoichometric amount to be required for reduction of zinc and copper, wherein the ratio of sum of silicon dioxide + aluminum oxide to the sum of calcium oxide + magnesium oxide + ferrous oxide + ferric oxide is 0.01 to 0.33 by weight, and the ratio of the sum of calcium oxide + magnesium oxide to the sum of ferrous oxide + ferric oxide is 0. 19 to 0.76 by weight.

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報(A) 昭60-92434

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)5月24日
 C 22 B 15/00 102 7128-4K
 19/04 7128-4K
 19/30 7128-4K
 19/34 7128-4K 審査請求 有 発明の数 1 (全29頁)

⑮ 発明の名称 硫化物銅および／または硫化物銅-亜鉛精鉱の処理法

⑯ 特 願 昭58-198954

⑰ 出 願 昭58(1983)10月24日

⑱ 発 明 者 アナトリー、イワノウ ソビエト連邦ウスト-カメノゴルスク、ウーリツツア、カ
 イツチ、パンチエンコ ルビシエフ、26/1、カーペー、98
 ⑲ 出 願 人 フセソユーズヌイ、ナ ソビエト連邦ウスト-カメノゴルスク、ウーリツツア、ブ
 ウチノ-イスレドワー ロムイシユレンナヤ、1
 チエルスキー、ゴル
 ノ-メタルギチエス
 キー、インスチツ
 ト、ツベトヌイフ、メ
 クロフ

⑳ 代 理 人 弁理士 猪 股 清 外3名
 最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 硫化物銅および／または硫化物銅-亜鉛精鉱の処理法

2. 特許請求の範囲

1. 硫化物銅または硫化物銅-亜鉛の鉄含有精鉱を融剤および酸系の存在下でフラッシュ精錬してスラグと金属銅または白色かわとの分散混合物を形成し、さらに溶融スラグ中に含まれた銅および亜鉛の酸化物を固形炭素質物質により還元して、亜鉛蒸気を含有する蒸気-気体混合物と金属銅と回収されるべき非鉄金属を含むスラグとを形成させること、また前記蒸気-気体混合物を酸化して生成した酸化亜鉛を回収することからなる前記精鉱を処理する方法において、酸系の存在下での精錬の進行中に得られかつ酸化カルシウム+酸化マグネシウム+酸化第二鉄+酸化第一鉄合計量に対する二酸化ケイ素+酸化アルミニウム合計量の重量比0.01~0.33およ

び酸化第二鉄+酸化第一鉄合計量に対する酸化カルシウム+酸化マグネシウム合計量の重量比0.19~0.76を有する高塩基性スラグの生成を確保するのに十分な量の塩基性融剤または塩基性融剤とケイ酸塩融剤との混合物を精錬に供給し、亜鉛および銅の還元に必要な化学量論量を越える量の固形炭素質物質を使用することを特徴とする精鉱の処理法。

2. ケイ酸塩融剤を使用して抽出済み高塩基性スラグ中の二酸化ケイ素の含有量を3~16重量%の範囲内に維持し、それに基づいて、そのスラグの溶融体を0.5~60度/分の速度でその完全固化温度まで冷却して自己分解性物質を生成させ、この自己分解性物質から非鉄金属を最終的に回収する、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. ドロマイトを、カルシウム物質とともに塩基性融剤として使用しかつ酸化マグネシウム0.5~3.5重量%を含有する高塩基性溶融スラグの生成を確保するのに十分な量で精錬に導入する、

特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の方法。

4. 固形炭素質物質を還元帯域に供給する速度を変えて、固形炭素質物質による高塩基性スラグの還元により生成した蒸気-気体混合物中の亜鉛含有量を最高レベルに維持する、特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかの1項に記載の方法。

5. 高塩基性溶融スラグと金属銅または白色かわとの分散混合物を、高塩基性スラグの酸化銅の実質的な還元を確保するのに十分な量の固形炭素質物質により処理する、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

6. 生成した金属銅をケイ酸塩融剤の存在下で精製して、精製銅およびケイ酸塩スラグを得る、特許請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかの1項に記載の方法。

7. 高塩基性溶融スラグと金属銅または白色かわとの分散混合物の炭素質物質による処理の進行中における酸素存在下での精製のフラッシュ精錬中に得られた金属銅と、固形炭素質物質によ

る高塩基性溶融スラグの処理により得られた金属銅とを、別々に排出する、特許請求の範囲第1項乃至第6項のいずれかの1項に記載の方法。

8. 金属銅の精製中に生成したケイ酸塩スラグをケイ酸塩融剤として使用する、特許請求の範囲第1項乃至第4項、第6項および第7項のいずれかの1項に記載の方法。

9. ケイ酸塩融剤を、精製のフラッシュ精錬に使用するために供給する、特許請求の範囲第2項に記載の方法。

10. ケイ酸塩融剤を、精製のフラッシュ精錬中に生成した溶融高塩基性スラグ中に導入する、特許請求の範囲第2項に記載の方法。

11. ケイ酸塩融剤を、非鉄金属に乏しい抽出済み高塩基性溶融スラグ中に導入する、特許請求の範囲第2項に記載の方法。

12. 非鉄金属に乏しい抽出済みケイ酸塩スラグをケイ酸塩融剤として使用する、特許請求の範囲第11項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は非鉄冶金に関し、より詳細には、高温冶金法による非鉄金属の製造法に関する。さらに詳細には、本発明は硫化物銅および/または硫化物銅-亜鉛精錬の処理法に関する。

本発明は、低品位の多金属物質を処理して、他の工業部門で出発物質として使用するのに適した金属銅、酸化された亜鉛昇華物および高塩基性スラグを製造するために適用することができる。

最近の高温冶金の実施においては、硫化物精錬は、原料に含まれる酸素およびイオウに対する金属の化学的親和力の差を利用することによつて処理される。この差を増大させるためには、精錬工程は二酸化ケイ素の存在下で行われる。次いで、ケイ酸塩溶融体は還元される。この溶融体には、高い還元率を確保するのに必要とされる塩基性硫化物が含有されるべきである。このようにしてこの場合には、酸素に対する親和力の諸元素間の差を利用する。

非鉄重金属の高温冶金による製造法がさらに進

歩するには、硫化物材料の自生精錬 (autogenous smelting) に基づいてこれら非鉄重金属の回収のための効果的な技術を開発することにかかっている。自生工程の利点としては、次の諸点が可能であると知られている。すなわち、生産量が高いこと (材料を酸化帯域に保持する時間が短時間) ; 処理ガス量が著しく減少すること ; 精錬の熱量を利用して外部熱源の使用を大幅に減少させること ; 非鉄金属の比較的乏しい原料を効果的に処理することができることが知られている。一般に、多種多様の自生工程が知られている。しかしながら、これら自生工程のほとんどに最も共通する特徴は、焙焼および精錬工程の自生性を確保するために、表面積を大きくした硫化物物質を使用することである。

例えば、Ontokumpu 社 (フィンランド) は硫化物銅精錬を処理する方法を開発した。この方法は、できるだけ予熱された空気 (これは酸素に富むものでもよい) 流中で予め粉砕された硫化物銅精錬を精錬することによつて行われる。精錬工程は実

質的にケイ酸塩融剤の存在下で行われ、その結果生じたケイ酸塩スラグとかわとの分散熔融混合物には65重量%以下の銅を含有している。

このスラグとかわとの分散混合物は比重により分離される。かわは、これらから金属銅が回収されるまでさらに処理され、他方、ケイ酸塩スラグは粉砕および分割された後に沈降または浮上によつて電気炉でそのスラグから有価成分が抽出される。

(または、自熔精錬という)
初めの材料のフラッシュ精錬から生じたガスは無水亜硫酸2~20%を含有している。部分的に酸化された粉末状精錬の精錬中の損失は、精錬に供給された材料の8~10質量%の範囲である(例えば、Tolosa T. Tekniikka, 1978, 68, No. 7, 28~32頁; および Engineering and Mining Journal, 1973, 175, No. 11, 103~108頁を参照)。

この方法の他の修正態様が既に存在し、これはその技術的かつ経済的特性を高めることをめざしている。例えば、かわ中の銅含有量は精錬に供給された空気炉中の酸素の濃度を高めることによつ

て増大され、この際、空気の温度または酸素に富む空気の温度は上げられる。スラグが沈降してかわから分離する帯域に、電極を配置することによつて、原料からの銅の回収量を高めることが試みられた。しかしながら、上述の改良では、従来方法に固有の重大な次の不都合を取り除くことができなかった。すなわち、

(i) 平均より高い亜鉛を含有する原料を処理することが、または銅-亜鉛精錬の処理をブリストー(blister)銅を生成させる段階と組合せることが、不可能であること。

(ii) ケイ酸塩スラグからの銅の回収量が低いこと。

高含有のかわ(銅65重量%)またはブリストー銅の生成工程で、または酸化困難な亜鉛硫化物を含有する低品質の材料の処理中にどうしても生じる難点を克服するために、かつマグネタイトの量(およびスラグ中の銅含有量)を下げるために、硫化物イオウの酸化に必要とする酸素の供給を分散させること、および予備焙焼およびあとの燃料利用を行つて精錬することが試みられた。

フィンランド特許第52112号明細書(分類C22B5/14)には、ブリストー銅の製造方法が開示されている。この方法によれば、鉄に富む銅精錬を堅型シャフト内の予備加熱された炭素含有ガスまたは市販酸素の中で部分酸化する。酸化ガスをさらにノズルからシャフトの底部に供給する。生成したかわに市販酸素を吹き込む。この際、酸素は大気中の音の伝播速度より速くない速度で供給される。銅精錬を精錬中に、ブリストー銅およびスラグが生成し、これらは沈降後に工程からさらに除去される。西独特許第2,515,464号明細書(分類C22B15/04)によれば、原料をまず部分的に焙焼し、次いで精錬してかわを生成させる。このとき、熱酸素流を焙焼ガス中に導入し、この焙焼ガスは次いで精錬の進行中に燃料の燃焼用の補助空気として使用される。しかしながら、上記の方法はマグネタイトの形成を防止するのに効果的でないことに加えて、かなり実施することが困難である。さらに、これら方法は、銅-亜鉛精錬または銅、亜鉛含有精錬の処理および非鉄金属の

良好な回収を可能にするためのスラグからの抽出に伴う諸問題を解決するのに十分に効果的でない。

排ガスの清浄化から生じた再利用可能なダストおよび実質的にケイ酸塩融剤と混合した市販酸素の雰囲気中で非鉄金属を含有する浮選精錬を焙焼および精錬し、それによつてかわを得、ケイ酸塩溶融体からの亜鉛を電気炉で還元することよりなるKIVCET法が公知である(例えば、^{特許出願公報} 昭51-16362、1-6362-1978号明細書(分類C22B15/00); World Mining magazine (1974年)、27, No. 6, 26~27頁; Melcher等のErzmetall (1975年) 28, No 7~8, 313~322頁、I, II, IIIを参照)。

KIVCET法は次のとおりである。

細かく分割された銅または銅-亜鉛精錬を市販酸素の雰囲気中、実質的にケイ酸塩融剤の存在下でフラッシュ精錬し、次いでケイ酸塩スラグと銅かわとの分散混合物を形成する。この分散熔融体をケイ酸塩スラグとかわとに比重によりさらに分離する。次に、スラグおよびかわを電気加熱炉に入れ、そこで固形の炭素質物質(コークスブリー

メ)を溶融ケイ酸塩スラグの表面に負荷する。高温の影響下で、スラグ中に含有した酸化亜鉛は金属に還元され、この金属は蒸発すると蒸気-気体相に移行する。その一方、銅酸化物も、またスラグ中に存在しており、金属に還元され、金属銅は沈降してかわを形成する。蒸気-気体混合物は電気炉から除去され、金属亜鉛蒸気は空気の供給によつて電気炉で酸化して酸化亜鉛を形成する。その結果生じた酸化亜鉛を採取してさらに処理するために供給する。かわをさらに処理するために電気炉から湧出し、これに酸漿を吹き込み、酸化する。この処理の結果、金属銅が生じ、これは次の精製を受ける。

KIVCET法では、高い比表面積を有する細分割された硫化物材料を酸化するのに市販酸漿を使用することおよび精錬がかわ(55重量%までの銅および約20重量%のイオウ)を生成させるために行われることに基因して、精錬に供給された酸漿が懸濁状態の硫化物材料によつてほとんど完全に吸収されるのにわずか約0.1秒しかかからない。

還元することができるためには酸化亜鉛のスラグへの転化速度および転化度が低いからである。

4. 生じた銅かわを処理して金属銅を生成させるには、複雑な放出ガス制御システムを開発する必要性に加えて、かなりの資本投下および労働量を必要とする。
5. 精錬のフラッシュ精錬中にかなりの量のマグネタイトの形成を防止することができず、従つて、上述の硫化物材料の完全酸化により、ケイ酸塩スラグと金属銅または白色かわとの粘度の高い分散混合物が形成し、これはむしろ分解困難である。さらに、高粘度のケイ酸塩スラグからの銅および亜鉛の回収は、低品質の特に銅-亜鉛精錬の、広範囲の処理を妨げるかなり複雑な手順である。

以上のことから、次の諸点のためには当然、新規な方法が必要とされる。すなわち、労力および電力供給の減少とともに、スラグからの有価成分抽出段階で生産量を大に増大させること；原料からの亜鉛回収量を高めること；フラッシュ精錬

その結果、精錬中に高い温度が生じて硫化亜鉛のその硫化物への十分に高い酸化速度を確保にする(硫化亜鉛はケイ酸塩スラグ中に移行する)。

しかしながら、ケイ酸塩スラグの生成を伴う硫化物銅または硫化物銅-亜鉛精錬を処理する上記方法では、次のような多くの重大な不都合がある。すなわち、

1. スラグからの有価成分抽出(slag depletion)

段階での比生産速度は使用されるスラグ(電気炉の面積1平方メートルあたり1日につき亜鉛4~12kg)の性質のために低い。故に、市販製品の1個あたりの労働量同様、この抽出のために熟(電力供給量)のかなり高い損失がある。

2. 酸化亜鉛を生成させるための原料からの亜鉛の回収率が80%より高くない。

3. 亜鉛の含有量の高い(亜鉛約20重量%)硫化物精錬を処理することが不可能である。何故なら、亜鉛硫化物の酸化速度および酸化度が低く、かつ原料からの満足すべき亜鉛回収量(60~70%より高い)、スラグからの酸化亜鉛をさらに

中の硫化物精錬の酸化速度を上げ、それによつて金属銅の生成をこの段階で直接行うこと、並びに金属銅の生成に必要とする資本投下および労力を下げること；硫化物精錬のフラッシュ精錬中の多量のマグネタイトの形成を防止して、金属銅の直接生成とともに、低品質の銅および銅-亜鉛硫化物精錬を使用することによつて多種多様の原料を銅/亜鉛工業に供給することが可能となることのためである。

望まれる方法としては、以下の点を特徴とする硫化物銅または硫化物銅-亜鉛精錬あるいはそれらの混合物を処理する方法である。すなわち、この方法では、工程条件を変えて生産能力および硫化物材料の精錬速度を酸漿の存在下で同時に高めるとともに、マグネタイトの形成率の低減および生産能力の増大をスラグからの有価成分抽出段階で達成し、さらには硫化物材料からの亜鉛回収量をより高くする一方、酸漿の存在下で硫化物材料をフラッシュ精錬する段階で金属銅または白色かわを直接生成させることができる。

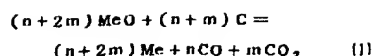
従つて、本発明は硫化物銅または硫化物銅-亜鉛の鉄含有精鉱を処理する方法を提供するものである。この方法は、上記精鉱を融剤および酸素の存在下でフラッシュ精錬してスラグと金属銅または白色からとの分散混合物を形成し、さらに熔融スラグ中に含まれた銅および亜鉛の硫化物を固形炭素質物質で還元して、亜鉛蒸気を含有する蒸気-気体混合物と金属銅と非鉄金属の乏しいスラグとを形成し、また蒸気-気体混合物を酸化してその結果生じた酸化亜鉛を採取することよりなる。この場合、本発明によれば、使用される融剤は塩基性融剤またはこれとケイ酸塩融剤との組合せであり、これらは所定の量で精錬に供給される。この所定の量とは、酸素の存在下での精錬の途中で得られかつ酸化カルシウム+酸化マグネシウム+酸化第二鉄+酸化第一鉄合計量に対する二酸化ケイ素+酸化アルミニウム合計量の重量比が0.01~0.33に及び、酸化第二鉄+酸化第一鉄合計量に対する酸化カルシウム+酸化マグネシウム合計量の重量比が0.19~0.76に及ぶ高塩基性熔融ス

ラグの生成を、確実にするのに十分な量である。固形炭素質物質は亜鉛および銅の還元に必要なと化学量当量を越える量で使用される。

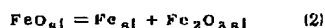
($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) 合計量に対する ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) 合計量の重量比が0.01~0.33に及び、かつ ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) 合計量に対する ($\text{CaO} + \text{MgO}$) 合計量の重量比が0.19~0.76に及ぶスラグの生成を確実にするように供給された炭素質および塩基性融剤の存在下で行われる鉄含有の硫化物銅または硫化物銅-亜鉛精鉱のフラッシュ精錬によつて亜鉛および鉄硫化物と共融する低融点のオキシ硫化物を酸化カルシウムが酸化の中間段階で形成する傾向がある。高融点でかつ酸化困難な亜鉛硫化物は低融点液相中へ移行するので、(まさしく、その酸化生成物、すなわち酸化亜鉛として)、装入物の脱酸速度すなわち酸化速度は著しく上昇する。さらに、塩基性スラグ形成成分の前述の比を有する高塩基性スラグを生成するように行なわれる精錬工程では、従来のケイ酸塩スラグの粘度を大きく増大させて酸化工程を妨げる

というマグネタイトの形成はほとんど起らない。本発明は、酸化生成物を希釈し、このようにして分散オキシ硫化物溶融体の液滴内への酸素の移送を確実にするように、低融点カルシウムフェライトをマグネタイトの代わりに形成させるものである。これら2種の主な要因のため、すなわち、亜鉛および鉄の硫化物を含有する酸化カルシウムによつて低融点オキシ硫化物相を形成し、かつマグネタイトの代わりに低融点カルシウムフェライトを形成するため、銅中に存在する硫化銅が酸素-フラッシュ精錬段階で直接に金属銅に変化するよう脱酸工程を大幅に強めることが可能となる。換言すると、銅はそのとき硫化物銅または硫化物銅-亜鉛精鉱から直接生成され、その結果、²²酸化は省略されて必要とする費用および労力の大規模な節減を可能にする。そのうえ、亜鉛硫化物の酸化速度の著しい増大により、亜鉛含有硫化物精鉱の効果的な処理を行うことが可能になった。これは、有価成分(銅、亜鉛およびイオウ)が首尾よく抽出される低品質の硫化物材料を使用するこ

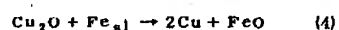
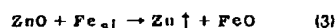
とによつて銅および亜鉛工業における原料の消耗を大きく広げるものである。さらに、高塩基性スラグはケイ酸塩スラグよりも低い粘度を有するので、精錬中に形成される金属銅または白色かわは高塩基性溶融スラグから容易に分離されて底部相に移行する。これにより、機械的懸濁形態のスラグでは、銅の損失量は下がる(約10 rel.%)。フラッシュ精錬中に得られる高塩基性溶融スラグは亜鉛全部、かなりの量の鉛および溶解硫化物の形態をなす銅(これは約5重量%をなす)を含有している。($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) 合計量に対する ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) 合計量の重量比が0.01~0.33に及びかつ ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$) 合計量に対する ($\text{CaO} + \text{MgO}$) 合計量の重量比が0.19~0.76に及ぶ高塩基性溶融スラグからの非鉄金属(銅、亜鉛、鉛)の硫化物の還元は、ケイ酸²³スラグの場合よりも大変高い速度で進行し、かつ脱酸工程の比速度に近い。これは、一部、次の反応の強さが高いことにより起こる。



これは高塩基性スラグに含まれる非鉄金属の酸化物の活性度に対応して増大する。その他の理由としては、ケイ酸塩スラグと比較して、高塩基性スラグ中の金属の配位構造が基本的に変化するためである。高塩基性スラグの構造を決定する成分は、ケイ酸塩スラグ中のケイ素（配位数：4）に代わってカルシウム（配位数：6）である。このような構造上の変遷では、自由エネルギー量、特に次式の活性化から生じる自由エネルギー量が減少することになる。



この自由エネルギー量の減少はいくつかの状態によるその速度の向上に相当する。その結果、亜鉛、銅および鉛の酸化物は次式に従って非常に高い速度で還元される。



かくして、高塩基性スラグからの非鉄金属の脱

素による還元中では、金属鉄が独立相またはブリスター銅に分離されることはケイ酸塩スラグと比較してよりむずかしくする。従つて、還元されたスラグ中の非鉄金属の含有量が1～1.5重量%（亜鉛0.5～0.7重量%、銅0.3～0.5重量%、鉛0.01重量%）に及ぶ場合、鉄1～3重量%を含有するブリスター銅は、それらと平衡状態にあることがわかる。これとは対照的に、固形炭素質物質による溶融体還元の同様な条件下でのケイ酸塩スラグ中の亜鉛含有量は、3.5～4重量%より低いことはない。これはかなりの量の鉄が底部相中に移行し、その溶融温度が急激に上昇して、底部相の固化による十分な有価成分抽出工程を可能にするという事実に基づ因する。かくして、非鉄金属の全含有量が1～1.5重量%の範囲にあるためには、ケイ酸塩スラグから有価成分抽出するのに、高塩基性溶融スラグから有価成分抽出する時間の10～15倍の時間がかかる。そのうえ、このような十分な有価成分抽出の結果、銅は金属鉄（鉄の20重量%以上）でかなり汚染され、その溶融融

度は1400℃より高くなる。以上のことから、特許出願公報 昭51-16362号明細書（分類C22B15/00）と比較して次のように言える。硫化物精錬のスラッシュ精錬の段階で工程特性を向上させて破棄の存在下で高塩基性スラグを製造することばかりではなく固形炭素質物質を使用することによつてスラグからの有価成分抽出段階での工程特性を向上させることができる。

この点について詳細には、原料からの亜鉛回収率は大幅に（75～80%から94～97%に）増大され、探検性亜鉛の外率率は高められ（1日あたり4～12%から40～60kg/m²に）、市販製品（酸化亜鉛）の1個あたりの必要電力および労働力が比例して低減される。

本発明によれば、スラグから有価成分が抽出された、すなわち抽出済み（depleted）高塩基性溶融スラグ中の二酸化ケイ素含有量はケイ酸塩融剤の使用により好ましくは3～16重量%に維持され、その後、そのスラグの溶融体は1分あたり0.5～60度の速度で完全な固化温度まで冷却され、その

結果、自己分解性物質が生成し、この自己分解性物質から非鉄金属が最終的に回収される。

二酸化ケイ素3～16重量%を含有する高塩基性溶融スラグを得る目的でケイ酸塩融剤を導入することによつて、ケイ酸二カルシウムの形成を可能にする。抽出済み高塩基性溶融スラグが1分あたり0.5～60度の速度でその完全な固化の温度まで冷却されると、このケイ酸塩がかなり純粋なサイズの大きい結晶（40～80μm）の形態で生じる。約675℃の温度で、ケイ酸二カルシウムの結晶は多形変遷を受けて結晶の体積が12～15%増大する。これはスラグモノリス（monolith）に内部ひずみを順次もたらす。この内部ひずみの影響下で、スラグモノリスは自発的に分解して浮遊に適したサイズの粒子を形成する（この断片の収率は75～85%である）。さらに、上述の速度での温度上昇により、直径80μmの点滴の形態でスラグ中に残留した銅の分離が可能になる（約70%の銅がスラグから回収される）。スラグの自発的分解、および点滴（この表面はスラグモノリスの自発的分解中に

露出することになる)の形態でのスラグからの銅の分離に基因して、抽出済み高塩基性スラグから銅を最終的にさらに抽出することが簡単化される。かくして、抽出済みスラグ中の銅の含有量が0.3～0.5重量%であると、銅の含有量が10～15%に及ぶ精鉱を浮選によつて得ることができ、この際、廃棄物質には0.1～0.15重量% (初めの銅含有量に基づいて)の銅を含む。同時に、有価成分抽出、砕砕および浮選によるケイ酸塩の処理後、それでもスラグは普通0.5重量%の銅 (最良でも0.3重量%の銅)を含有している。従つて、精錬を行つて高塩基性スラグを生成させ、自己分解性抽出スラグを得るために炭素質物質による処理をさらに受ける場合、固体モノリスを砕砕および分割するなどの分離段階のほとんどは困難な操作が省かれ、また廃棄物質による銅の損失は1～1.5 rel. %から0.3～0.6 rel. %まで減少する (ケイ酸塩スラグを形成する精鉱と対照して)。

カルシウム物質とともに塩基性融剤としてドロマイトを使用することは好ましく、これは酸化マ

グネシウム0.5～3.5重量%含有する高塩基性溶融スラグの生成を確実にする量で精錬に供給される。

カルシウム物質とともに塩基性融剤としてドロマイトを使用することによつて、精鉱のフラッシュ精錬の段階で一極および向一量の微細の塩基性融剤を導入することによつて、硫化物精鉱の酸化工程を促進することが可能となる。これは石灰石 (その初期解離温度は870℃)と比較してドロマイト (初期解離温度は約720℃)の熱安定性が低いことに基因して達成される。この事実のため、オキシ硫化物溶融体は硫化物のより早い酸化段階で形成され、酸化工程はカルシウム融剤を単独で使用する場合よりも効果的になる。さらに、マグネシウムは、すなわちドロマイトの組成分の1種は、溶融体中でカルシウムより高い流動性を有し、これにより、液相中の酸素およびイオンがアルカリ土類金属の硫化物のより低い重量含有量でより効果的に移送される。同様の理由で (イオン半径：小、原子量：小、溶融体中の流動性：高)、硫化

マグネシウムの重量含有量が酸化カルシウムと等しいことが、非鉄金属の硫化物を固形炭素質物質の使用により還元するとき、非鉄金属の回収中の高塩基性スラグの処理工程を促進することを可能にする。硫化物の還元率と溶融体からの非鉄金属硫化物の還元とに及ぼす酸化マグネシウムの直接効果に加えて、酸化マグネシウムが高塩基性溶融体中に存在することが、高塩基性スラグ中でのマグネシウム含有耐火物の解離率がより低いことに因り、マグネシウム含有耐火物の有効寿命を伸ばすことを可能にする。これは、1500℃までの温度でかかる溶融体への酸化マグネシウムの溶解度が低いということによつて説明することができる。鉄硫化物および二酸化ケイ素は溶融体中で広い範囲にわたつて変化する。従つて、耐火物表面に形成したマグネシウム含有スケール (鋼屑)は、溶融体組成がその主成分に関して広い範囲にわたつて変化するときの条件下でむしろ高い安定性を有する。かかる変化の根本的な理由は、鉱石および鉱石から製造される硫化物精鉱の不均質な組成のた

めであることもある。

固形炭素質物質による高塩基性スラグの還元中に生成した蒸気-気体混合物中の亜鉛含有量は、好ましくは、この炭素質物質を還元帯域に供給する速度を変えることによつて最高レベルに維持される。

高塩基性スラグからの有価成分抽出用の成分として使用される固形炭素質物質は、好ましくは亜鉛および銅の硫化物の還元に必要なとその最大消費を確実にする量で供給される。少量の炭素質物質を使用すると、非鉄金属の硫化物の還元工程が妨げられる。その一方、スラグからの有価成分抽出工程の動的可能性を越える速度での固形炭素質物質の消費は、固形炭素質物質の蓄積をもたらす。これは電気炉における溶融体加熱工程を乱し、その結果、その有価成分抽出量が変化する。同時に、高塩基性スラグの処理に供給される銅および亜鉛の硫化物の量と正確に比例して固形炭素質物質を供給することがほとんど不可能である。これは先に述べた精鉱組成の偏差、さらには硫化物精鉱のフラッシュ精錬工程で生じる偏差のためである。これらの条件下で、高塩基性スラグから有価

成分抽出工程は、溶融体処理帯域中の亜鉛および鉛の蒸気を高い濃度に維持することによつて安定にすることができる。これは非鉄金属の硫化物を還元するための処理帯域に十分な量の固形炭素質物質を供給するように固形炭素質物質の供給速度を調節することによつて行うことができる。蒸気-気体相中の亜鉛および鉛の蒸気の濃度が溶融体からのこれら金属の硫化物の還元速度と直接関連付けられるので、この濃度の測定を効果的に使用して固形炭素質物質を電気炉に供給する速度を制御することができる。処理帯域中の亜鉛および鉛の蒸気の濃度は、異なるエネルギーの2種のガンマ線源を使用することによつて良好に測定される。これにより、放射線吸収値に従つて、蒸気-気体相中で直接に亜鉛および鉛の濃度を測定することが可能になる。この技術は外部からの影響をほとんど受けないので、測定の精度が高くなる。

本発明によれば、高塩基性溶融スラグと金属銅または白色かわとの分散混合物は好ましくは、高塩基性溶融スラグからの硫化銅の実質的な還元を確実にするに十分な量の固形炭素質物質で処理される。

本発明によれば、生じた金属銅は、好ましくは、製造目的でケイ酸塩融剤精錬銅とケイ酸塩スラグとの存在下での精錬を受ける。

銅のまたは銅-亜鉛の硫化物精錬の処理中に生成した金属銅は、金属銅から除去されるべき鉛、亜鉛、鉄および他の元素の不純物を含有している。ケイ酸塩融剤の存在下で溶融金属銅に空気を吹き込むと、上述の有害金属不純物は酸化されてケイ酸塩スラグ中に移行し、そこで金属性不純物の硫化物は一緒にたつて強い塩基性ケイ酸塩を形成し、かくして金属銅から除去される。同時に、銅は部分的に酸化されて酸化銅を形成し、これもまたケイ酸塩スラグ中に移行し、金属銅に部分的に溶解して金属性不純物を液化する。金属銅の精錬中、溶融体は空気と激しく混合されるので、ケイ酸塩融剤の溶解はケイ酸塩融剤のサイズの大きいかたまりを使用するときでさえ急速で進行する。

本発明によれば、固形炭素質物質による高塩基性溶融スラグと金属銅または白色かわとの分散混合物の処理の進行中に、炭素質の存在下での精錬の

かかる処理では、反応物の接触面積が高くなる。その結果、銅硫化物の還元速度が高められる。さらに、金属硫化物の酸化中に遊離した熱は、その遊離帯域からその消費帯域まで効果的に移送されて溶融体からの金属硫化物の還元を使用される。使用される原料が亜鉛および鉛などの微量の揮発性金属を含む場合にこのタイプの処理は好ましい。これら揮発性金属は分散溶融体の処理の途中で蒸気-気体相中に移行して精錬のフラッシュ精錬から生じる再使用可能なダストとともに採取することができる。銅精錬を処理する場合、固形炭素質物質による分散溶融体の処理によつて、銅硫化物が金属銅に転化し、この金属銅がフラッシュ精錬中に生成した金属銅または白色かわと一緒にになる。このようにして、銅の残渣を回収する電気炉の負荷容量を下げることが可能になる。かくして、固形炭素質物質による分散溶融体のかかる処理のため、工程の速度は、高塩基性スラグを処理してこのスラグから銅を回収する速度を上げることによつて高められる。

フラッシュ精錬中に得られる金属銅と、固形炭素質物質による高塩基性スラグの処理中に得られる金属銅とは別々に排出される。

塩基性融剤の存在下での銅のまたは銅-亜鉛の精錬のフラッシュ精錬中に生じた金属銅は、精錬に供給された原料中に含まれていた銅の90%までを含有している。フラッシュ精錬の段階で生成した金属銅は、好ましくは、工程から取り出され、高塩基性硫化物溶融体のみが炭素質処理に供給される。これにより、銅の大部分(90 rel. %までの)がこのタイプの原料の場合に可能である最も純粋な市販製品として得られる一方、硫化物溶融体中の銅残渣は、好ましくは、スラグの炭素質処理の段階でそれよりは純粋でない金属として抽出される。鉛、亜鉛および鉄などの異質金属不純物は、大部分、硫化物と硫化物との反応式(2)および(3)による反応から生じる中間生成物として得られる金属の形態で金属銅中へ移行する。フラッシュ精錬工程において、媒体の酸化ポテンシャルが高いことに基因して、かかる中間生成物の濃度は高くはなく

(鉛については最大値を有する)、銅、亜鉛および鉄の金属銅中への移行度もまた同様である。高塩基性溶融体の炭素処理段階で、銅、鉛、亜鉛および鉄の一部のそれぞれの酸化物は金属に還元される。酸化物溶融体中の銅、亜鉛および鉛の残留全含有量が1~1.5重量%に等しい場合、8重量%の鉛、1.5重量%までの亜鉛および2重量%までの鉄を含有する金属銅はそれら金属と平衡状態にあるということが認められるべきである。しかしながら、原料中に含有した銅の大部分は、最も純粋で可能な形態での炭素処理段階に先だつて回収されるので、上述の不純物による金属銅の全体としての汚染は、すべての銅がスラグ処理段階の次に抽出しされる場合の実施と比較して別々の抽出しによつて2~3倍低い結果となる。さらに、金属銅の別々の排出によつて、炉内での昇華体の形態をなす亜鉛および鉛の直接回収は、6~8 rel. %だけ増大し、これは金属銅によるこれら金属の損失を下げるものである。

本発明によれば、金属銅の精製中に生成したケ

イ酸塩スラグは好ましくはケイ酸塩融剤として使用される。

金属銅の精製中に得られるケイ酸塩スラグは銅50重量%まで、亜鉛10重量%まで、鉛10重量%までを含有してもよい。何故ならば、これら金属は基本的には酸化物の形態で存在するからである。このスラグは炭素質物質による処理を受けるべきである。他方、金属銅の精製から生じるスラグは二酸化ケイ素を含有しており、これは好ましくは非鉄金属の最終的な回収に必要とされる自己分解性スラグモノリスを得るために銅のおよび銅-亜鉛の硫化物精鉱を処理するために導入される。これらの両方とも、上述のスラグがケイ酸塩融剤として使用されるならば首尾よく達成される。

本発明によれば、ケイ酸塩融剤は精鉱のフラッシュ精錬に使用するために導入される。酸素の存在下での硫化物精鉱のフラッシュ精錬の進行中に高い温度(1500℃を越える)が生じるという事実に起因して、0.5mm以下のサイズまで小さくしたケイ砂などの耐火物質は好ましくはケイ酸塩融

剤として使用される。炉装入物中に二酸化ケイ素が存在すると、酸化カルシウム、および銅および亜鉛の硫化物を基礎とするオキシ硫化物の形成効果が下がる。しかしながら、ケイ酸塩融剤は耐火物質の形態で精錬に供給されるので、生じた高塩基性溶融体への二酸化ケイ素の溶解は、主として金属硫化物の炭化工程が終了したときに起こる。従つて、硫化物精鉱のフラッシュ精錬に及ぼす二酸化ケイ素の悪効果は随々たるものになり、ケイ酸塩耐火物質はこの工程で首尾よく使用される。

本発明によれば、ケイ酸塩融剤は好ましくは精鉱のフラッシュ精錬中に生成した高塩基性溶融スラグ中に導入される。

これにより、硫化物精鉱のフラッシュ精錬段階で不活性物質(二酸化ケイ素)に関する装入を減少させること、並びに熱を導入すべきケイ酸塩融剤の加熱および溶解のためにフラッシュ精錬中に産生した熱を直接使用することを可能にしている。

本発明によれば、ケイ酸塩融剤は好ましくは、

抽出済み高塩基性溶融スラグ中に導入され、これにより、硫化物精鉱のフラッシュ精錬段階でかつ固形炭素質物質による高塩基性溶融スラグの処理段階で不活性物質に関する装入量が比例して低減される。さらに、高塩基性溶融体の処理段階で二酸化ケイ素が存在すると、工程速度がいくらか下がり、かつ溶融体の溶融温度が上昇することになる(溶融体中の二酸化ケイ素含有量が20重量%であると、1330℃まで上昇する)。従つて、ケイ酸塩融剤は好ましくは自己分解性スラグモノリスを得る目的および非鉄金属の最終的回収を行う目的で抽出済み高塩基性スラグ中に導入される。

本発明によれば、非鉄金属に乏しい抽出済みケイ酸塩スラグは好ましくはケイ酸塩融剤として使用され、この際、上記スラグ中の非鉄金属(銅、鉛)の含有量は0.5重量%を超えている。ケイ酸塩スラグ中の非鉄金属のこのような低い含有量では、自己分解性スラグモノリスを得た後に精鉱中に回収し、例えば、浮選法によつて非鉄金属を最終的に回収する。結果としてケイ酸塩スラグが形

成する銅の精錬に使用される現在の加熱冶金技術では、スラグ中の銅の含有量を0.5重量%までに行うことができ、これは本発明の方法による場合（銅0.1～0.15重量%）よりも非常に高い。従つて、かかる抽出済みケイ酸塩スラグは本方法に使用してもよい。

本発明の他の目的および利点は本明細書の開示をさらに読むことにより、特に例示的な例について考察すれば、当業者には明らかになる。

銅15～30重量%、鉄20～35重量%、イオウ27～40重量%、二酸化ケイ素4重量%までを普通含有する硫化物銅精鉱は、または銅6～20重量%、亜鉛4～24重量%、鉄25～30重量%、鉛3.5重量%まで、イオウ30～35重量%、二酸化ケイ素6重量%まで、並びにアルミニウムおよびマグネシウムの酸化物を含有する硫化物銅-亜鉛精鉱は、74 μ mサイズ以下の断片まで小さくされた銅および銅-亜鉛の鉱石から浮選によつてつくられる。複雑な鉱石を浮選によつて選別する場合、鉱石の形態にもよるが、単一金属（銅または亜鉛）精鉱

または多金属（銅-亜鉛）精鉱のいずれかをつくらることが好ましい。これは生成した精鉱中の非鉄金属の含有量を増大させるために行われる。本発明によれば、粒子サイズ74 μ mの銅のまたは銅-亜鉛の精鉱を1 μ m以下のサイズまで小さくされた石灰酸剤（炭酸カルシウム、水和石灰、酸化カルシウム）と混合する。その結果生じた精鉱と酸剤との混合物を約1重量%の残留湿度まで乾燥する。細分割された精鉱および酸剤から調製された乾燥混合物を混合器に供給し、放出ガス制御システムに採取されたダストをこの混合器に連続的に供給する。次いで、溶融室に配設された装入酸素バーナーによつて、精鉱、酸剤および再使用可能なダストよりなる混合物を酸素流で溶融室中に連続的に注入し、溶融室内で混合物は粉状にされて浮遊状態になる。先に加えられた同混合物の燃焼によるシャフト内で上昇した高温の影響によつて、硫化物材料が酸素の存在下で点火し、さらにその酸化速度を促進し、そして放出熱の影響によつて、炭酸カルシウムが分解されて酸化カルシウムが生

じる。この生成酸化カルシウムおよび非鉄金属および鉄の硫化物の非酸化粒子、並びに酸化によつて生じた亜鉛、銅、鉄および鉛の酸化物は、互いに溶解して低融点のオキシ硫化物相を形成し、この相は酸素と相互に作用し続けてイオウ無水物および金属銅または白色かわを生成させる。この段階で、混合物中に存在する二酸化ケイ素および酸化アルミニウムは、酸化物の溶融体中に移行する。かくして、金属銅または白色かわと高塩基性溶融スラグ（このスラグには亜鉛、鉛および銅が溶解している）との分散混合物はシャフトの底部まで下降してそこに位置した溶融体の表面に沈降する。この分散混合物は比重により二層（一方の層は高塩基性溶融スラグであり、他方の層は金属銅または白色かわである）に分離する。この段階で、上述の生成物（銅または白色かわ）を得るための銅の回収率は精錬に供給された原料中に含有していた銅の量の90%に達し、金属銅または白色かわを得るための鉛、亜鉛および鉄などの異質金属不純物の回収率はほんの少しである。従つて、金属銅

または白色かわはフラッシュ精錬および分散混合物の諸層への分離段階後に工程から取り出される一方、高塩基性スラグはこのスラグから亜鉛、鉛および酸化の形態で溶解した銅残渣（銅3～6重量%）を抽出する処理へ供給される。硫化物精鉱の精錬から生じたガス状生成物は、補強に供給された硫化物イオウ99%以上または精錬（白色かわを生成するための）へ供給された硫化物イオウ約85%を含有しており、ダストとともにダスト採取システムに送られ、硬い粒子はガスから分離され、硫化物原料のフラッシュ精錬に連続的に戻される。硬い粒子から遊離しかつイオウ無水物の高い含有量（80容量%まで）を有するこれらガスは、次いでイオウの回収のために使用される。高塩基性溶融スラグからの有価成分抽出を行うために、このスラグを電気炉中へ配送する一方、固形炭素質物質（コークス粉または石炭）を溶融体の表面に負荷する。銅、鉛および亜鉛の酸化物の還元に必要な量の炭素質物質を導入する。これに加えて、高塩基性スラグに存在する第二鉄の一部（約50%）

の第一鉄への還元を促進するために、化学量論比より5～60 rel. %高い量の炭素質物質を導入する。高温の影響下で、酸化銅は電気炉の底部に沈降して金属銅に還元され、酸化亜鉛は金属亜鉛中に移行し、これは揮発して一酸化炭素および二酸化炭素と一緒に蒸気-気体混合物の形で電気炉から除去される。これら条件下で、酸化鉛もまた金属に還元され、金属鉛は一部揮発して上述の蒸気-気体混合物の形で電気炉から除去される。この混合物は、金銅合金（特許出願公開 昭51-16362、特許出願公開 昭51-16362、日本特許第16062/1976号明細書（分類C22B15/00））を参照の形態で凝固した亜鉛および銅で冷却してもよいし、さもなければ空気と混合することでもできる。同時に、諸金属の蒸気は相応の硫化物になり、COはCO₂に酸化される。亜鉛および銅の硫化物は採取されて次の処理に供給される。高塩基性溶融スラグの処理中に得られた金属銅は炉から除去されて精製を受ける。処理後、スラグは連続的にまたは断続的に炉から抽出しされる。このスラグは他の工業分野にさらに使用するのに適して

素および酸化カルシウムの量を考慮することは重要である。そこで、(SiO₂ + Al₂O₃)の合計を擬似三成分系の成分Aであると仮定し、同様に(CaO + MgO)の合計を成分Bと、また(FeO + Fe₂O₃)を成分Cと仮定する。何故ならば高塩基性溶融スラグ中で、これら硫化物は相互に等量であるからである。さらに、成分Aの含有量a₁、成分Bの含有量b₁および成分Cの含有量c₁は重量%で計算され、合計a₁ + b₁ + c₁を100重量%であるとする。成分A a₂重量%、成分B b₂重量%および成分C c₂重量%を含有するスラグを得るために導入されるべきである酸性融剤の量（純粋な成分について計算したときの量であり、スラグのa重量%とする）および塩基性融剤（スラグのb重量%とする）は、三成分図マトリックスの法則から得られる等式に従って決められる。

$$\frac{a_1 + a}{c_1} = \frac{a_2}{c_2} \quad \text{すなわち } a = c_1 \left(\frac{a_2}{c_2} - \frac{a_1}{c_1} \right) \quad (5)$$

$$\frac{b_1 + b}{c_1} = \frac{b_2}{c_2} \quad \text{すなわち } b = c_1 \left(\frac{b_2}{c_2} - \frac{b_1}{c_1} \right) \quad (6)$$

いる。

自己分解性物質の形態で抽出済みスラグを得るためには、二酸化ケイ素を3～16重量%の量含有する抽出済み溶融スラグをケイ酸塩スラグの添加によつて生成させるべきであるということが必要である。その後、高塩基性溶融スラグを1分あたり0.5～60度の速度でその完全な固化温度（約1000℃）まで冷却する。石英をケイ酸塩融剤として使用する場合、これは好ましくは硫化物精鉱のフラッシュ精鉱の段階で石灰融剤との混合物中で0.5mm以下の粒子サイズを有するケイ砂の形態で導入される。市販酸素中での硫化物精鉱のフラッシュ精鉱中には高温（1500℃を超える）が生じるので、粉砕された耐火物ケイ酸塩融剤はフラッシュ精鉱段階で直接に高塩基性溶融スラグに急速に変化する。所定の硫化物精鉱に添加されるべきである石灰およびケイ酸塩融剤の量を計算するためには、融剤を導入することなしにケイ酸塩の精鉱中に生成し得るスラグの組成を測定することが必要である。このスラグに含有した二酸化ケイ

素の自発的に分解して74μm以下サイズの粒子となる傾向のあるスラグモノリスを生成させるのに使用される、二酸化ケイ素3～16重量%を含有する抽出済み高塩基性溶融体は1分あたり0.5～60°の速度でその完全な固化の温度まで冷却されるべきである。溶融スラグの冷却速度を上記範囲に維持するために、溶融体をその自然対流によつて大気中で冷却するように抽出済み高塩基性スラグを取鋼に流し込む。例えば、取鋼外表面積対取鋼容積の比が4m²/m³であると、溶融体は3度/分の速度でその完全な固化温度まで冷却される。スラグの自発的分解の効果は600～500℃の温度で認められる。溶融体の冷却および固化の工程では、銅の残留量の約80 rel. %が粒子サイズ40～50μmの金属銅のかわ形態で分離される。得られた粉末スラグの粉砕後、かわ形態の金属銅を浮選法によつて処理して8重量%より低くない銅含有量の銅精鉱を収量する（精鉱の収率はスラグの6重量%より少ない）ので、浮選の残渣中の銅は、抽出済み高塩基性スラグ中の銅の初めの含有量が0.5重

量%の場合では銅0.1~0.15重量%の範囲で残留する。制御された粉砕では、電力量を多くは必要としない。何故ならば、0.5~60度/分の速度で溶融体を冷却した後、スラグ（スラグ15~20重量%に及ぶ）の粗い粒子は非常に低い機械的強さを有するからである。鉄およびカルシウムの酸化物が主成分（合計60~70重量%）として含有される場合、浮選の残産は他の商業上の適用に好適である。

個々の冶金装置の耐火性ライニングの操作信頼性を高めるために、フラッシュ精錬の進行中の硫化物精鉱の酸化速度を上げるために、そして炭素質物質による高塩基性溶融スラグの処理速度を上げるために、好ましくは、酸化マグネシウム0.5~3.5重量%を含有する抽出済みスラグを得る目的で硫化物精鉱のフラッシュ精錬に供給された装入物中に石灰融剤とドロマイトとの混合物が塩基性融剤として導入される。一の候補として、ドロマイトは次の化学組成を有する。CaO 30.4重量%；MgO 21.7重量%；CO₂ 47.9重量%。700

~800℃の温度では、このドロマイトはカルシウムおよびマグネシウムの酸化物に完全に分解する。従つて、硫化物精鉱または銅-亜鉛の精鉱のフラッシュ精錬に使用するためにドロマイトを装入物に導入すると、このドロマイトはフラッシュ精錬の初期段階で分解して、その結果生じたカルシウムおよびマグネシウムの酸化物はオキシ硫化物溶融体に変化し、このオキシ硫化物溶融体は酸化工程の速度および強さが増すときに高塩基性溶融スラグに変化する。酸化マグネシウムの含有量が抽出済みスラグ中で0.5~3.5重量%の範囲に維持されるように、石灰融剤と混合されるドロマイトの量は特に等式(5)に従つて三成分系マトリックスの法則から決められる。ドロマイトはマグネシウムと酸化カルシウムと一併に導入されることは留意すべきことである。酸化マグネシウムがオキシ硫化物、次いで高塩基性溶融スラグ中に存在すると、フラッシュ精錬中の硫化物イオウの酸化工程および高塩基性溶融スラグの次の処理を促進するよう助成する。これは、当量重量が低く（カルシウム

と比較して）かつ酸化物溶融体中の流動性がより高いことに起因して起こる。さらに、酸化マグネシウムは高塩基性溶融体の溶解度が低く、従つて、冶金装置の爐部に付着する強い耐火性スカルを容易に形成する。

本発明によれば、高塩基性溶融スラグの処理段階での亜鉛および鉛の蒸発は、好ましくは、炭素質物質を還元剤として供給する速度を変えて最高速度で行われる。

この理由は次のとおりである。処理されるべき硫化物精鉱または硫化物銅-亜鉛の精鉱では、実際、化学組成が不変ではないので、フラッシュ精錬に供給されるのはむしろこの精鉱と融剤との混合物である。この混合物中の硫化物イオウ（および金属）の含有量は平均で20~35 rel.%だけ変化してもよい。このため、装入諸成分の酸化度（精鉱の1トンあたりの酸素消費量のきびしい条件下でさえ）もまた硫化鉄の酸化第二鉄への酸化度がより高いかあるいはより低いことに起因して一定の変化を受けやすい。従つて、高塩基性溶融スラグの

処理速度が高いことを考慮して、その組成が適切に平均化されなかつたとき、炭素質物質を供給して酸化第二鉄を還元する速度を急に変化させることが、したがって有価諸成分の還元速度を高いレベルに維持することが必要である。高塩基性溶融スラグからの亜鉛および鉛の蒸発は炭素質物質による上記スラグの処理中に形成される蒸気-気体相中の亜鉛および鉛の含有量を連続的に測定することによって厳密に制御される。ガンマ線放射写真試験方法は外部からの影響に対して非感応性であるのでこの目的には最も好適である。

最終生成物のより高い収率を得るために、高塩基性溶融スラグ、金属銅および白色かわりなる分散混合物は、好ましくは、高塩基性溶融スラグからの実質的に酸化銅の還元を確実にするのに十分な量の固形炭素質物質により処理される。

上記の手順は処理されるべき硫化物精鉱が約1400℃の温度で高い揮発性を有する少数の金属（例えば、亜鉛および鉛などの）を含有する場合に特に有利である。鉛および亜鉛が硫化物精鉱

中に2~4重量%より多い量で存在すると、これら金属は固形炭素質物質による分散溶融混合物の処理中に必ず蒸気-気体相に移行し、その結果、精鉄のフラッシュ精錬段階で生じる再使用可能な材料の収率がより高くなる。しかしながら、処理中の硫化物精鉄がより少量の揮発性金属を含有しているならば、主として銅酸化物は金属に還元される一方、硫化第二鉄は硫化第一鉄に還元される。この生成金属銅は硫化物物質のフラッシュ精錬工程で分離された金属銅または白色かわと組合される。かかる処理により、熱放出(硫化物物質の酸化中)および熱吸収(還元のための)の工程は(時間および空間において)最大に近づけられる。さらに、それぞれ広表面積の高塩基性溶融スラグおよび固形炭素質物質はそれらの高い割合の相互作用を確実にするのに効果的に利用される。

本発明によれば、硫化物銅または硫化物銅-亜鉛の精鉄の処理中に得られた金属銅はケイ酸塩融剤の存在下で精製を受け、その結果、精製された銅およびケイ酸塩スラグが生成する。

料に対して可能である最も純粋な市販製品の形態で得られる。銅の残留量はスラグの炭素処理段階でより汚染された金属の形態で硫化物溶融体から回収される。鉛、亜鉛および鉄などの異質金属不純物は主として相応の硫化物および酸化物の相互作用から、かつ式(2)および(3)に従って中間生成物として生じる金属の形態で金属銅中へ移行する。炭素の存在下でのフラッシュ精錬中は媒体の酸化ポテンシャルがかなり高いので、かかる中間生成物の濃度は高いことはない(鉛についてはその最大値である)。故に、鉛、亜鉛および鉄が金属銅中に移行する程度は比較的小さい。高塩基性金属銅の炭素処理段階で、銅、鉛、亜鉛および一部の鉄のそれぞれの酸化物は金属に還元される。溶融体中の銅、亜鉛および鉛の残留量が1~1.5重量%であると、鉛8重量%まで、亜鉛1.5重量%までおよび鉄2重量%までを含有する金属銅はそれらと平衡状態にある。しかしながら、原料に関して供給された銅の大部分は最も純粋な形態で炭素処理段階の直に抽出されるので、別々の排出中の

ケイ酸塩融剤の特性は、金属銅の精製から生じた亜鉛、鉛および鉄の酸化物をそれぞれのケイ酸塩へ化合させるのに使用することができるということがわかった。これにより、金属銅の精製中、ダストと共に運び去られる金属の廃棄量を下げることができる。そのうえ、ケイ酸塩融剤の存在下での金属銅の精製の進行中、それらの溶解速度はその精製中に溶融銅を激しく攪拌することに起因して高められる。また、金属銅の精製から生じたスラグが工程に必要とされる成分、つまり、二酸化ケイ素、銅、亜鉛および鉛を含有するという事実に起因して、再使用可能な物質の量も低減される。

本発明によれば、炭素の存在下での精鉄のフラッシュ精錬ならびに固形炭素質物質による高塩基性溶融スラグと金属銅または白色かわとの分散混合物の処理の進行中に得られる金属銅と、固形炭素質物質による高塩基性溶融スラグの処理中に得られる金属銅とは好ましくは別々に排出される。銅の大部分(90 rel.%までの)はこのタイプの原

上述不純物による金属銅の全汚染はスラグ処理段階に続く銅全部の排出の場合よりも2~3倍低いことになる。さらに、金属銅の別々の排出中、電気炉における昇華体の形態での亜鉛ならびに鉛の直接回収は金属銅により損失するこれら金属の廃棄量の減少に因り6~8 rel.%だけ上げられる。かくして、金属銅の別々の排出および別々の精製により、銅精製サイクルの全体にわたる期間、および融解された亜鉛および鉛の酸化物と移行した銅酸化物とを含有するスラグの量を下げることができる。

銅精製工程中に得られるケイ酸塩スラグは、好ましくは硫化物銅および硫化物銅-亜鉛の精鉄の処理工程におけるケイ酸塩融剤として使用される。かくして、高塩基性溶融スラグへのケイ酸塩融剤の移行工程は促進される。何故ならば、スラグの溶融温度は二酸化ケイ素の溶融温度よりも少なくとも500℃低いからである。従って、このタイプのスラグは好ましくは粉砕後、硫化物精鉄のフラッシュ精錬に供給された装入物中に導入される。

二酸化ケイ素の含有量が3~16重量%に及ぶ抽出済みスラグを得るように装入物中に導入されるべきケイ酸塩スラグの量は上記の方法と同様にして導式(5)に従って計算される。

ケイ酸塩融剤として使用される物質が二酸化ケイ素の高い含有量を有し、その結果、高い溶融温度を有するとき、かつかかる物質が硫化物イオンを含有するこれらの場合には、ケイ酸塩融剤を浮遊状態で装入物中に導入することができる。例えば、硫化物鉱石の処理から生じる残渣は、二酸化ケイ素(60重量%を越える)とともに硫化第二鉄を含有しているので、ケイ酸塩融剤として頻繁に使用される。この場合、硫化第二鉄の導入がその浮遊状態での酸化の進行中に熱をさらに放出するという事実のため、硫化物精鉱の酸化はケイ酸塩融剤を装入物に導入することにかかわらず、そこなわれない。かかるケイ酸塩融剤は好ましくは0.5mm以下までの粒子サイズに粉砕され、これにより、二酸化ケイ素は融剤との混合状態の硫化物精鉱のフラッシュ精錬の最終段階で分散高塩基性

溶融スラグに溶解される。

ケイ酸塩融剤は硫化物精鉱のフラッシュ精錬から生じる高塩基性溶融スラグ中に導入することができる。このときに、金属硫化物とガス相の酸素との相互作用はこのタイプの材料について可能である最も高い最大速度で進行するが、但し、二酸化ケイ素が硫化物精鉱とガス相の酸素との相互作用を促進するよう作用するオキソ硫化物低融点相の形成につれて硫化物と酸化カルシウムとの相互溶解度を下げることになる。この手順は、使用されるケイ酸塩融剤が固形炭素質物質による高塩基性溶融スラグの処理中に抽出し得る非鉄金属を含有する低融点物質(溶融温度約1200℃)であるときに有利である。かかるケイ酸塩スラグはまず予め粉砕され(断片サイズは10mm以下)、次いで溶融炉に装入される。このケイ酸塩スラグは溶融体の局部的過飽和および過冷却を回避するようにかつ高塩基性溶融スラグによるケイ酸塩融剤の吸収工程を高めるように実質的に連続して供給される。例えば、金属銅の精製から生じるスラ

グはこのケイ酸塩融剤として使用してもよい。

本発明によれば、ケイ酸塩融剤は好ましくは高塩基性溶融スラグから有価成分が抽出された後にこのスラグ中に導入される。これにより、このタイプの原料について溶融体中の二酸化ケイ素の最小含有量を保持しながら、高塩基性溶融スラグが炭素質物質により処理される。この結果、非鉄金属の硫化物は炭素質物質によつて高速度で還元され、有価成分の抽出段階での生成速度がより高くなる。この技術を使用する限り、低い溶融温度(約1200℃)を有するケイ酸塩融剤を用いることは好ましい。さらに、このケイ酸塩は使用に供給される前に10mm以下の粒子サイズを有するように予め粉砕されるべきである。スラグ処理工程は電気炉からのスラグ抽出しに関して断続的に行われるので、ケイ酸塩スラグは抽出済みスラグを抽出しするに先だつて排出される。抽出済みスラグが連続的に排出される場合には、ケイ酸塩融剤もまた電気炉に抽出し中のスラグに連続的に投入される。

非鉄金属に乏しいケイ酸塩スラグはケイ酸塩融剤として使用することができる。現今、銅の加熱冶金精錬中に得られるケイ酸塩スラグは銅および他の金属を銅約0.5重量%の量で含有しており、これは本発明の方法で得ることが可能な最小値(銅0.1~0.15重量%)を著しく越えている。従つて、抽出済み高塩基性溶融スラグ中に導入されるべきケイ酸塩融剤として抽出済みケイ酸塩スラグを使用することによつて、ケイ酸塩スラグとともに導入された銅の60~80 rel. %を回収することができる。

本発明の方法は原料をその固相状態でその完全脱酸まで(または銅対イオウの重量比が4.2:3.9に達して白色かわの形成を確実にするまで)酸化することによつて行うことができる。本発明によれば、次いで、必要な融剤を生成シンダーに添加し、装入物を溶融して高塩基性溶融スラグ、金属銅または白色かわを生成させ、その後、高塩基性溶融体を炭素質還元剤で処理する。

本発明の方法は従来の冶金設備によつて首尾よ

く行うことができる。例えば、現在使用されている高効率の流動床焙焼炉は焙焼および酸化工程には十分適している。従つて、硫化物精鉱のフラッシュ精錬用の特別な冶金装置を構成する必要は全くない。

以上のことから、銅または銅-亜鉛硫化物の精鉱を処理する本方法は多くの点において従来方法より優れており、その諸利点は次の如くである。

- (4) 銅かわの転化は本操作工程から省かれる。
- (5) イオウ無水物に富むガス中に含有したイオウの回収は単一段階で行われる。
- (6) 硫化物物質の加熱性が十分に利用される。
- (7) 複雑な亜鉛含有物質はかなり高い速度で酸化される。
- (8) 酸化された亜鉛昇華体中の亜鉛の回収度は大幅に高められる。
- (9) 亜鉛の蒸発速度はスラグの電熱処理中は数倍に上げられる。
- (10) 処理工程はスラグ中の非鉄金属の残分が低い(全量1重量%)ことを特徴としている。

予め粉砕された石灰石(1mm以下の断片サイズを有する)を純粋な酸化カルシウムに換算して原料硫化物の20重量%の量で原料に添加した。次いで、装入物をその湿度が約1重量%になるまで乾燥した。

この乾燥装入物を連続的に混合器中に供給し、フラッシュ精錬の進行中に生成したガスの清浄から生じたダストを混合器内の装入物中に連続的に導入した。ダストと混合された装入物を、溶融装入物中に断続的に導入するように酸素バーナーによつて市販酸素流(精鉱1トンあたり380nm³)に浮遊させた。溶融帯域中の装入物に関しての比装入量は1日につき50トン/m²であつた。高温の影響下で、装入物を酸素の存在下で点火し、次いで硫化物に変化する炭酸カルシウムとともに溶融し、また、硫化物イオウをイオウ無水物に酸化した。かくして、金属銅と高塩基性溶融スラグとの分散混合物はシャフトの底部に溶融体の表面上まで下降した。フラッシュ精錬帯域で直接に炎を受けて、分散混合物は比重により2層(一方の層は

例) 抽出済みスラグは自己分解性生成物の形態で得ることができ、これにより、このスラグからの非鉄金属の最終的回収を容易にしている。

(11) 電力供給量は電熱処理の段階で生成速度の増大とほぼ比例して下げられる。

本発明を次の例示的な諸例によつて更に説明する。

例 1

銅鉱石から浮選によつてつくられかつ重量%で次の組成を有する74mm以下の粒子サイズの硫化物銅精鉱を原料として使用した。

銅	23.25
鉄	30.58
イオウ	35.49
亜鉛	0.15
鉛	0.01
二酸化ケイ素	1.8
酸化カルシウム	2.57
酸化アルミニウム	1.44
酸化マグネシウム	0.99

金属銅、他方の層は溶融スラグである)に分離した。フラッシュ精錬中に得られた金属銅を周期的(冶金装置の容積が十分であるため)に排出する一方、スラグを電気炉中に連続的に供給した。フラッシュ精錬から生じたガスをダストとともに処理に送った。採取されたダストを硫化物精鉱のフラッシュ精錬に供給された装入物中に連続的に戻した。電気炉に入ってくる高塩基性スラグは重量%で次の諸成分を含有していた。

銅	3.23 (硫化物として)
亜鉛	0.18
酸化カルシウム	29.1
鉄	39.47
二酸化ケイ素	2.97

スラグの収率は精鉱の77.5重量%であつた。精鉱1トンあたり硫化銅の形態の銅25.03kgが電気炉中にスラグに含まれて導入された。化学量論上の必要な条件によれば、硫化銅が金属に還元されるのに炭素4.7kgが必要である。コークス粉を純粋な炭素に換算して精鉱の1トンあたり9.7kg

の量で電気炉中に溶融体の表面上まで装入した。溶融スラグからの金属酸化物を炭素によって金属銅に還元し、この金属銅は電気炉の底部に沈積した。コークス粉によるスラグの処理中のスラグに例しての電気炉の比装入量は1日あたり10トン/m²であつた。スラグの還元から生じた一酸化炭素を少量の亜鉛蒸気とともに電気炉から除去し、その結果、これらは空気と混合されてCO₂および酸化亜鉛に酸化され、ダストとして採取する。金属銅および抽出済み高塩基性スラグは定期的に電気炉から排出する。

精鉱から抽出された金属銅としての銅の全量は99.33%；精鉱のフラッシュ精鉱中に回収された銅の量は89.33%、および電気炉における高塩基性溶融体の有価成分抽出によつて得られる銅の量は供給精鉱中の銅の10.10%であつた。

抽出済みスラグ中の銅の含有量は0.21重量%であり、同様に亜鉛の含有量は0.09重量%であつた。

精鉱のフラッシュ精鉱中に得られた金属銅は重

量%で次の組成を有していた。

銅	96.68
鉄	0.07
亜鉛	0.001
鉛	0.005
イオウ	0.15

電気炉でのスラグの処理中に得られた金属銅は重量%で次の諸成分を含有していた。

銅	95.88
鉄	1.35
亜鉛	0.001
鉛	0.39
イオウ	0.16

両段階で得られた金属銅の平均品質の特徴は重量%で次のとおりである。

銅	97.18
鉄	0.22
亜鉛	0.001
鉛	0.019
イオウ	0.16

例1の基本的な工程パラメータを表1に示す。

例 2

本方法は、精錬の結果、白色かわが生成された以外は例1に記載のとおり行われる（炭素の流量は精鉱1トンあたり335nm³である）。

試験結果を表1に示す。

例1および例2からわかるように、本方法では、白色かわまたは金属銅を生成するために行われるフラッシュ精錬中の銅の高い収率、フラッシュ精錬段階およびスラグ処理段階での高い生産能力、並びに抽出済みスラグ中の銅の低含有量を確保する。

表 1

硫化物銅精鉱処理の基本的工程特性

No	特 性	例 1	例 2
1.	精鉱および溶剤のフラッシュ精錬段階での比生産量、〔精錬および酸化下での面積1m ² あたりのトン数/1日〕	50	50
2.	精鉱1トンあたりの炭素の流量(100% O ₂)、〔nm ³ 〕	380	335

3.原料の処理後に得られた銅含有生成物の平均組成、〔重量%〕

銅	97.18	76.65
鉄	0.22	2.19
亜鉛	0.001	0.06
鉛	0.019	0.024
イオウ	0.11	20.38

4.電気炉中の炭素質物質によるスラグの処理体の非炭金属に関するスラグの組成、〔重量%〕

銅	0.21	0.23
亜鉛	0.09	0.06

5.処理生成物中の銅およびイオウの含有は、〔導入硫化物材料中の銅およびイオウに対するパーセント〕

銅	99.33	99.05
ガス中へのイオウ	99.9	85.4

6.炭素質物質によるスラグの処理中のスラグ換算での電気炉の生産能力〔1日につきt/m²〕

10	8
----	---

例 3

重量%で次の諸成分よりなる硫化物原料を、純粋なCaOとしての計算で硫化物原料の13.2重量

の量で電気炉中に溶融体の液面上まで装入した。溶融スラグからの金属酸化物を炭素によつて金属銅に還元し、この金属銅は電気炉の底部に沈積した。コークス粉によるスラグの処理中のスラグに關しての電気炉の比装入量は1日あたり10トン/m²であつた。スラグの還元から生じた一酸化炭素を少量の亜鉛蒸気とともに電気炉から除去し、その結果、これらは空気に混合されてCO₂および酸化亜鉛に酸化され、ダストとして採取する。金属銅および抽出済み高塩基性スラグは定期的に電気炉から排出する。

精鉱から抽出された金属銅としての銅の全量は99.33%；精鉱のフラッシュ精錬中に回収された銅の量は89.33%、および電気炉における高塩基性溶融体の有価成分抽出によつて得られる銅の量は供給精鉱中の銅の10.10%であつた。

抽出済みスラグ中の銅の含有量は0.21重量%であり、同様に亜鉛の含有量は0.09重量%であつた。

精鉱のフラッシュ精錬中に得られた金属銅は重

量%で次の組成を有していた。

銅	96.68
鉄	0.07
亜鉛	0.001
鉛	0.005
イオウ	0.15

電気炉でのスラグの処理中に得られた金属銅は重量%で次の組成成分を含有していた。

銅	95.88
鉄	1.35
亜鉛	0.001
鉛	0.39
イオウ	0.16

両段階で得られた金属銅の平均品質の特徴は重量%で次のとおりである。

銅	97.18
鉄	0.22
亜鉛	0.001
鉛	0.019
イオウ	0.16

例1の基本的な工程パラメータを表1に示す。

例 2

本方法は、精錬の結果、白色かわが生成された以外は例1に記載のとおり行われる（酸素の流量は精鉱1トンあたり335nm³である）。

試験結果を表1に示す。

例1および例2からわかるように、本方法では、白色かわまたは金属銅を生成するために行われるフラッシュ精錬中の銅の高い収率、フラッシュ精錬段階およびスラグ処理段階での高い生産能力、並びに抽出済みスラグ中の銅の低含有量を確保する。

表 1

硫化物銅精鉱処理の基本的工程特性

No	特 性	例 1	例 2
1.	精鉱および溶剤のフラッシュ精錬段階での比生産量、〔精鉱および酸化下での面積1m ² あたりのトン数/1日〕	50	50
2.	精鉱1トンあたりの酸素の流量(100%O ₂)、[nm ³]	380	335

3.原料の処理後に得られた銅含有生成物の平均組成、〔重量%〕

銅	97.18	76.65
鉄	0.22	2.19
亜鉛	0.001	0.06
鉛	0.019	0.024
イオウ	0.11	20.38

4.電気炉中の炭素質物質によるスラグの処理後の非炭金属に關するスラグの組成、〔重量%〕

銅	0.21	0.23
亜鉛	0.09	0.06

5.処理生成物中の銅およびイオウの含有量、〔導入硫化物材料中の銅およびイオウに対するパーセント〕

銅	99.33	99.05
ガス中へのイオウ	99.9	85.4

6.炭素質物質によるスラグの処理中のスラグ換算での電気炉の生産能力〔1日につき1/m²〕

10	8
----	---

例 3

重量%で次の組成成分よりなる硫化物原料を、純粋なCaOとしての計算で硫化物原料の13.2重量

%の量の石灰石と混合した。

銅	9.49
亜鉛	21.56
鉛	1.83
鉄	24.70
イオウ	39.33
酸化アルミニウム	0.05
二酸化ケイ素	0.40
酸化マグネシウム	0.05
酸化カルシウム	0.1

この混合物にケイ砂を純粋な二酸化ケイ素としての計算で酸化物原料の6.32重量%の量添加した。さらに、原料硫化物精鉱と融剤との混合物に、精鉱のフラッシュ精錬から生じたダストを添加した。その結果生じた混合物をその湿度が1重量%になるまで乾燥した。

次いで、この乾燥混合物を脱脂が99.5%に達するまで酸素の存在下で焙焼した。焙焼生成物を1400℃の温度で精錬し、その後、コークス粉を溶融体表面に装入した。この溶融体を5分間、逐

元し、その後、金銅鋼を抽出済みスラグから分離した。

試験結果を表2に示す。

例 4

($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$)合計量に対する($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)合計量の重量比を0.01、および($\text{CaO} + \text{MgO}$)合計量/($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$)合計量の重量比を0.39として、高塩基性溶融スラグの存在下で、これ以外は例3に記載のとおりの方法で行った。

試験結果を表2に示す。

例 5

($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)合計量/($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$)合計量の重量比を0.14、および($\text{CaO} + \text{MgO}$)合計量/($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$)合計量の重量比を0.19にして、高塩基性溶融スラグの存在下で、これ以外は例3に記載の方法で行った。

試験結果を表2に示す。

例 6

($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)合計量/($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} +$

Fe_2O_3)合計量の重量比を0.33、および($\text{CaO} + \text{MgO}$)合計量/($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$)合計量の重量比を0.31にして、高塩基性スラグの存在下で、これ以外は例3に記載の方法で行った。

試験結果を表2に示す。

例 7

($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)合計量/($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$)合計量の重量比を0.02、および($\text{CaO} + \text{MgO}$)合計量/($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$)合計量の重量比を0.64にして、高塩基性溶融スラグの存在下で、これ以外は例3に記載の方法で行った。

試験結果を表2に示す。

表 2

異なる組成のスラグから銅、亜鉛および鉄の酸
化物の還元についての試験結果

例	スラグ中の 重量比		還元後のスラグ中 の含有量〔重量%〕			還元中の スラグの 最高溶融 温度 〔℃〕	スラグからの金属の 回収率〔重量%〕			金属銅中に含有 した成分の含有 量〔重量%〕		融 融 温 度 〔℃〕	亜鉛銅溶 液対鉄溶 液の比
	Al*	Ca**	銅	亜鉛	鉄		Al*	Ca**	銅***	銅	鉄		
3	0.15	0.42	0.35	0.45	35.10	1210	94.8	97.6	0.40	96.2	2.05	1085	2.44
4	0.01	0.39	0.25	0.32	35.21	1190	96.2	98.3	0.23	96.8	1.14	1075	4.27
5	0.14	0.19	0.21	0.37	34.84	1290	96.9	98.0	0.53	95.5	2.63	1095	1.84
6	0.33	0.31	0.43	0.96	35.21	1310	93.6	94.8	0.54	95.2	2.71	1110	1.73
7	0.02	0.64	0.28	0.50	35.20	1300	95.8	97.3	0.28	96.3	1.46	1080	3.48
8	0.16	0.25	0.23	0.34	34.97	1280	96.5	98.1	0.36	96.1	1.82	1085	2.68
9	0.02	0.24	0.29	0.77	34.95	1180	95.6	95.8	0.48	94.9	2.35	1090	1.99
10	0.38	0.38	1.82	3.44	29.68	1380	71.7	80.8	6.20	69.4	29.3	1400	1.3
11	0.67	0.40	2.97	5.22	27.33	1150	52.4	71.9	8.71	54.9	45.1	1430	8
12	0.07	0.85	1.65	1.48	33.69	1380	74.5	91.7	1.28	89.5	7.61	1275	7.2
13	0.11	0.09	0.80	1.26	35.01	1340	88.0	93.2	0.98	92.5	5.07	1200	9.5
14	0.08	0.76	0.48	0.68	35.05	1310	92.8	96.3	0.51	95.5	2.48	1090	1.89

* (Al): $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ** (Ca): $(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$

* (Al): 金属銅への回収率

** (Ca): 昇華体への亜鉛回収率

*** (Cu): 金属銅中での鉄回収率

例 8

$(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 合計量 / $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 合計量の重量比を 0.16、および $(\text{CaO} + \text{MgO})$ 合計量 / $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 合計量の重量比を 0.25 として、高塩基性溶融スラグの存在下で、それ以外は例 3 に記載の方法で行う。

試験結果を表 2 に示す。

例 9

$(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 合計量 / $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 合計量の重量比を 0.02、および $(\text{CaO} + \text{MgO})$ 合計量 / $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 合計量の重量比を 0.24 として、高塩基性溶融スラグの存在下で、それ以外は例 3 に記載の方法で行う。

試験結果を表 2 に示す。

例 10

$(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 合計量 / $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 合計量の重量比を 0.38、および $(\text{CaO} + \text{MgO})$ 合計量 / $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 合計量の重量比を 0.38 として、溶融スラグの存在下で、それ以外は例 3 に記載の方法で行う。

試験結果を表 2 に示す。

例 11

$(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 合計量 / $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 合計量の重量比を 0.67、および $(\text{CaO} + \text{MgO})$ 合計量 / $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 合計量の重量比を 0.40 として、溶融スラグの存在下で、それ以外は例 3 に記載の方法で行う。

試験結果を表 2 に示す。

例 12

$(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 合計量 / $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 合計量の重量比を 0.07、および $(\text{CaO} + \text{MgO})$ 合計量 / $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 合計量の重量比を 0.85 として、高塩基性溶融スラグの存在下で、それ以外は例 3 に記載の方法で行う。

試験結果を表 2 に示す。

例 13

$(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 合計量 / $(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 合計量の重量比を 0.11、および $(\text{CaO} + \text{MgO})$ 合計量 / $(\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 合計量の重量比を 0.09 として、高塩基性溶融スラグの存在下で、

それ以外は例3に記載の方法で行った。

試験結果を表2に示す。

例 14

($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)合計量/($\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$)合計量の重量比を0.08、および($\text{CaO} + \text{MgO}$)合計量/($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$)合計量の重量比を0.76として、高塩基性溶融スラグの存在下で、それ以外は例3に記載の方法で行った。

試験結果を表2に示す。

表2からわかるように、試験3～9および14において、(二酸化ケイ素+酸化アルミニウムの合計量)/(酸化カルシウム+酸化マグネシウム+酸化第二鉄+酸化第一鉄の合計量)で表されるスラグ中の組成分の重量比が0.01～0.33の範囲にあり、かつ(酸化カルシウム+酸化マグネシウムの合計量)/(酸化第二鉄+酸化第一鉄の合計量)の重量比が0.19～0.76の範囲にあるとき、次のような高い工程パラメータを得ることが可能となる。

(i) 金鋼鋼中の銅の高い含有量および亜鉛昇華体

中の亜鉛の高い含有量は金鋼鉄への鉄の低い還元度で達成されること。

(ii) 固形炭素質物質による処理から生じた抽出済みスラグ中の銅および亜鉛の低含有量。

(iii) 純粋な金鋼鋼の融解温度(1083℃)に近い融解温度をもたらす金鋼鋼中への鉄の低い移行度。

このような処理特性の組合せでは、硫化物銅および硫化物銅-亜鉛の精鉱の処理を効果的に行うことができ、その結果、金鋼鋼、亜鉛昇華体が生成し、かつ上述の硫化物精鉱の酸化焙焼および精錬を行なった後、銅および亜鉛に乏しいスラグが生成する。

試験10～13においては、精錬生成物中の銅および亜鉛の回収度が低いため、同様の結果は得られなかった。従つて、スラグ中の銅および亜鉛の残留が高かった。これは低品質の金鋼鋼が得られ(銅-鉄合金)、その融解温度が1200～1430℃であつたためである。

例 15

重量%で次の諸成分を含有する原料の硫化物銅-亜鉛の精鉱を1mm以下の粒子サイズまで粉砕された石灰石(純粋なCaOとして原料硫化物の15.3重量%の量で)と混合した。

銅	22.08
亜鉛	8.69
鉛	1.59
鉄	24.41
イオウ	32.71
二酸化ケイ素	1.25
酸化カルシウム	1.01
酸化マグネシウム	0.05
酸化アルミニウム	0.03

この混合物をその湿度が約1重量%になるまで乾燥した。この乾燥装入物を混合器に連続的に供給して連続供給された再使用可能なダスト(フラッシュ精錬中にガスを清浄することによつて得られたもの)と混合した。この装入物とダストとの混合物を溶融型に連続的に供給するように酸素パー

ナによつて市販酸素泥に浮遊させた。溶融帯域内の装入物としての比装入量は1日につき50トン/m²であつた。高温の影響下で、装入物を酸素の存在下で点火し、次いで溶融させて高塩基性スラグと金鋼鋼との分散混合物を生成させた。フラッシュ精錬帯域における炎を直接受けて、分散混合物は比重により2層(一方の層は金鋼鋼、他方の層は溶融スラグ)に分離した。この金鋼鋼およびスラグを電気炉に連続的に供給する一方、フラッシュ精錬中に生成したガスをダスト清浄処理に供給した。採取されたダストを精鉱のフラッシュ精錬に再使用した。銅約5.5重量%、亜鉛12重量%および鉛2.2重量%を含有しかつ電気炉に入ってくる高塩基性スラグを、純粋な炭素についての計算で精鉱1トンあたり33kgの量で断続的に導入された石灰で処理した。なお、銅および亜鉛の還元に必要なとされる化学量論量のはかに、石灰は精鉱の1トンあたり12.7kgである。溶融高塩基性スラグからの酸化銅を炭素により金鋼鋼に還元し、この金鋼鋼は電気炉の底部に沈積し、金鋼鉛は一部こ

の金属鋼中に移行した。酸化亜鉛を金属に還元し、この亜鉛金属は蒸発し、次いで、これを残留量の鉛とともに蒸気-気体相の形態で電気炉から除去して酸化後に酸化された亜鉛昇華体として採取した。亜鉛の収率(昇華体として)は $48 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{h}$ であった。金属銅および抽出済みスラグを電気炉から排出し、その後、スラグを大気中で2.5度/分の速度で冷却した。電気炉から排出されたスラグは銅0.46重量%および亜鉛0.75重量%を含有していた。換言すると、スラグによるこれら金属の廃棄量は、それぞれ、精錬に供給された銅および亜鉛の1.13%および4.66%である。

試験結果を表3に示す。

例 16

ケイ砂(0.5mm以下の断片)の形態のケイ酸塩融剤(純粋な二酸化ケイ素としての計算で原料硫化物の0.45重量%の量)を塩基性融剤が存在する装入物に追加的に導入した以外は、例15に記載の方法で行ない、抽出済みスラグから、その自発的分解後に浮選法によつて非鉄金属を最終的に回収した。

酸化カルシウム14.7重量%および二酸化ケイ素21.65重量%を含有するケイ酸塩スラグを純粋な二酸化ケイ素についての計算で原料硫化物精鉱の4.35重量%の量で使用し、抽出済みスラグからその自発的分解後に浮選法によつて非鉄金属を最終的に回収した。

例 19

抽出済み高塩基性溶融スラグ中に導入するケイ酸塩融剤として抽出済みケイ酸塩スラグ(10mm以下の断片)を使用した以外は、例15に記載の方法で行つた。銅0.76重量%、鉄39.06重量%、二酸化ケイ素33.38重量%、酸化カルシウム8.72重量%を含有するケイ酸塩スラグを、純粋な二酸化ケイ素に換算しての計算で原料硫化物精鉱の4.35重量%の量で使用し、抽出済みスラグからその自発的分解後に浮選法によつて非鉄金属を最終的に回収した。

試験結果を表3に示す。

例 20

塩基性融剤の存在する装入物中にケイ砂(0.5

収した。

試験結果を表3に示す。

例 17

ケイ酸塩スラグ(10mm以下の断片)の形態のケイ酸塩融剤を、原料硫化物銅-亜鉛精鉱のフラッシュ精錬中に得られた高塩基性溶融スラグ中に導入した以外は、例15に記載の方法で行つた。金属銅の精製から生じたケイ酸塩スラグ(銅36.3重量%、亜鉛0.3重量%、鉄9.2重量%、酸化カルシウム0.9重量%、二酸化ケイ素43.5重量%)を原料硫化物精鉱の1.3重量%の量で使用し、抽出済みスラグからその自発的分解後に浮選法によつて非鉄金属を最終的に回収した。

試験結果を表3に示す。

例 18

原料硫化物精鉱のフラッシュ精錬中に得られた高塩基性溶融スラグ中に導入するケイ酸塩融剤として亜鉛含有ケイ酸塩スラグ(10mm以下の断片)を使用した以外は、例15に記載の方法で行つた。亜鉛20重量%、銅0.64重量%、鉄20.8重量%、

mm以下の断片)の形態をなすケイ酸塩融剤を純粋な二酸化ケイ素に換算しての計算で原料硫化物の7.7重量%の量で追加的に導入した以外は、例15に記載の方法で行つた。抽出済みスラグからその自発的分解後に浮選法によつて非鉄金属を最終的に回収した。

試験結果を表3に示す。

例 21

抽出済みスラグを60度/分の速度でその完全固化温度まで冷却した以外は、例18に記載の方法で行つた。

試験結果を表3に示す。

例 22

抽出済みスラグを70度/分の速度でその完全固化温度まで冷却した以外は、例18に記載の方法で行つた。

抽出済みスラグの自発的分解の効果が認められなかつたため、抽出済みスラグからの非鉄金属の浮選による最終的な回収を行わなかつた。

試験結果を表3に示す。

例 23

抽出済みスラグを0.5度/分の速度でその完全
固化温度まで冷却した以外は、例18に記載の方法
で行った。

試験結果を表3に示す。

表 3

スラグの自発的分解中に生じる条件の検討についての試験結果

例	抽出済みスラグの組成 〔重量%〕			冷却* 速度 〔度/分〕	スラグ の自発 的分解 の有無	生産量** 〔kg/m ² . hour〕	浮選による 自己分解ス ラグからの 銅回収率 〔%〕	浮選精鉱 中の銅の 含有量 〔重量%〕	浮選残液 中の銅の 含有量 〔重量%〕	浮選後のス ラグによる 銅の損失 〔原料に對 する%〕	追加の回収量 〔精鉱1000 kgあたりの kg〕
	SiO ₂	亜鉛	銅								
15	2.3	0.75	0.46	2.5	無	48.0	回収されず	—	—	1.13	—
16	3.1	0.76	0.45	2.5	有	46.2	6.7	8.1	0.15	0.38	—
17	4.7	0.77	0.43	2.5	有	46.5	7.2	9.3	0.12	0.30	銅 : 10.8
18	10.3	0.73	0.48	2.5	有	53.7	7.3	15.2	0.13	0.38	亜鉛 : 38.2
19	14.5	0.75	0.49	2.5	有	48.1	7.1	14.9	0.14	0.35	銅 : 1.5
20	16.5	0.77	0.48	2.5	有	42.0	7.5	15.1	0.12	0.34	—
21	10.3	0.73	0.47	60	有	53.8	6.6	11.3	0.16	0.47	亜鉛 : 38.2
22	10.3	0.74	0.48	70	無	53.9	回収されず	—	—	1.34	亜鉛 : 38.1
23	10.3	0.74	0.48	0.5	有	53.5	7.7	17.3	0.11	0.33	亜鉛 : 38.0
24	20.0	0.80	0.49	2.5	有	40.5	8.2	11.7	0.09	0.26	—

* 抽出済みスラグをその固化温度まで冷却するときの速度

** スラグから亜鉛を回収する段階での生産量

例 24

塩基性融剤の存在する装入物中に、ケイ砂(0.5 mm以下の断片)の形態をなすケイ酸塩融剤を純粋な二酸化ケイ素に換算しての計算で原料硫化物の9.6重量%の量で追加的に導入した以外は、例15に記載の方法で行い、抽出済みスラグからその自発的分解後に浮選法によつて非鉄金属を最終的に回収した。

フラッシュ精錬の段階および固形炭素質物質による溶融スラグの処理中に多くの離点が生じた。これは二酸化ケイ素20重量%を含有する高塩基性スラグの高い融解温度が原因した。従つて、高塩基性スラグの調整により、工程温度条件が観察されるべきである。

試験結果を表3に示す。

表3からわかるように、スラグの自発的分解の効果は、スラグ中の二酸化ケイ素の含有量が3重量%を超える場合に認められる。しかしながら、この含有量が16重量%より高くなることはいずれも工程の実施の際に離点の原因となるので望ま

くない。従つて、抽出済みスラグ中の二酸化ケイ素の含有量の上限は16重量%であるとわかつた。表1から、スラグの自発的分解はスラグの完全固化までの冷却速度が60度/分を超えない場合に起こるということが言える。しかしながら、0.5度/分より低い速度でスラグの冷却を行うのは融融体の冷却時間が10時間を超えるので望ましくない。

この場合、ケイ酸塩融剤は、主融剤とともに精錬に使用される装入物中に、あるいはフラッシュ精錬から生じかつさらに供給された高塩基性溶融スラグ中に、さもなくば非鉄金属を回収した後の高塩基性溶融スラグ中に導入することができる。金属鋼の精製から生じたケイ酸塩スラグはケイ酸塩融剤として使用することができ、非鉄金属に乏しいケイ酸塩融剤もまたこの目的で普通利用されるケイ酸塩融剤とともに使用することができる。

例 25

装入物中に、純粋なCaOに換算した計算で原料硫化物の13.7重量%の量の酸化カルシウムを、1 mm以下の粒子サイズまで予め粉砕されたドロマ

イト(原料硫化物の2.25%)とともに導入し、またこれらとともに、酸化マグネシウムも装入物中に原料硫化物の1.6重量%の量で導入した以外は、例15に記載の方法で行つた。かくして、酸化カルシウムと酸化マグネシウムとの合計含有量は原料硫化物の15.3重量%となつた。

試験結果を表4に示す。表4には、比較のために、例15の結果もまた示す。

表4からわかるように、マグネシウム約3重量%を含有する高塩基性溶融スラグを得る目的で石灰融剤とともにドロマイトを装入物中に導入すると、基本的な工程パラメータを大幅に向上させることができる。

例 26

この例は、高塩基性溶融スラグ中の酸化マグネシウムの含有量を個々変えて、このスラグ中のマグネサイトおよびクロム-マグネシア耐火物の耐スラグ性を高める目的で行つた。

重量%で次の組成の抽出済み高塩基性溶融スラグを使用した。

銅	0.43
亜鉛	0.77
鉄	44.2
酸化カルシウム	27.9
二酸化ケイ素	4.67
酸化マグネシウム	0.09

酸化マグネシウムをこのスラグに次の酸化マグネシウム含有量のスラグを得る目的で添加した。重量%で、0.09、0.30、0.50、1.0、2.0、3.5、4.0。このスラグを溶融し、1370℃の温度まで加熱し、その後、マグネサイト(酸化マグネシウム90重量%)またはクロム-マグネシア(酸化マグネシウム54重量%および酸化クロム16重量%)耐火物からの円筒形ロッドを溶融体中に浸漬し、次いで1分あたり5回転の速度で回転させた。溶融体の耐火物の溶解率〔可視(幾何学的)表面の単位あたり〕を装入物に基づいて溶融体の組成および使用した円筒形試料のサイズにおいて計算した。

試験結果を表5に示す。

表 4

酸化物側 - 亜鉛の処理中に得られた基本的工程特性についての酸化マグネシウムの影響

No.	特 性	例 15	例 25
1.	装入物に附着しての生産量 [1日あたりのトン/m ²]	50	52
2.	炭素質物質によるスラグの 処理中の平均亜鉛昇華量 [1時間あたりの亜鉛量 kg/m ²]	48	50.4
3.	抽出済みスラグの組成 [重量%]		
	銅	0.46	0.42
	亜 鉛	0.75	0.69
	酸化マグネシウム	0.11	3.14
4.	スラグによる非鉄金属の損失 [重量%]		
	銅	1.13	1.03
	亜 鉛	4.66	4.29

表 5

耐火物の耐スラグ性についての高塩基性スラグ中の酸化マグネシウムの影響

	スラグ中の酸化マグネシウムの含有量、重量%		耐火物の溶解量、V・10 ⁶ g/cm ² ・S	
	0.09 : 0.30	0.50 : 1.0	2.0 : 3.5	4.0
マグネサイト 耐火物	9.25	8.75	3.60	2.04
クロム-マグ ネシア耐火物	11.3	10.4	4.30	2.80
			2.00	1.50
			1.45	

表5からわかるように、マグネサイト耐火物およびクロム-マグネシア耐火物の耐スラグ性は高塩基性スラグ中の酸化マグネシウムの含有量が0.5重量%より高い場合に増大する。酸化マグネシウムの含有量が3.5重量%より高くなるのは、耐スラグ性がほんのわずかしかな増大しないので望ましくない。

かくして、例15および例25、並びに例26から次のことが言える。すなわち、酸化マグネシウム0.5~3.5重量%を含有する高塩基性スラグの生成を確実にする量のドロマイトを石灰物質とともに装入物に導入すると、工程の特性が向上し、かつ本発明の方法を行うのに使用される炉金装置の耐火性ライニングの耐性が高くなる。

例 27

重量%で、銅22.08%、亜鉛8.69%、鉛1.59%、鉄24.41%、イオウ32.71%、二硫化ケイ素1.25%、酸化カルシウム1.01%、酸化マグネシウム0.05%、酸化アルミニウム0.03%を含有する原料酸化物側 - 亜鉛精製を、純粋なCaOに換算

しての計算でこの原料酸化物の15.3重量%をなす量の石灰石(1mm以下の粒子サイズまで予め粉砕されたもの)と混合した。かくして調製された装入物をその湿度が約1重量%になるまで乾燥した(例15を参照)。

この乾燥装入物を混合器に連続的に供給して、フラッシュ精錬中にガスの清浄工程で採取された後に混合器に連続的に送入された再使用可能なダストと混合した。この装入物と再使用可能なダストとの混合物を酸解バーナによつて溶解室中に連続的に供給されるように市販酸解流に浮遊させた。溶解帯域の比装入量は1日あたり61トン/m²であった。高温の影響下で、装入物を点火し、次いで溶解して高塩基性スラグと金属銅との分散混合物を生成させた。次いで、この分散混合物を比重により金属銅と、電気炉に連続的に供給されるべき高塩基性スラグとに分離した。フラッシュ精錬中に生成したガスを精製してダストを放出し、次いでこのダストをフラッシュ精錬工程に使用するため戻した。電気炉に送入された高塩基性スラグを

石炭で処理した。電気炉中の亜鉛と鉛との蒸気を持続的に高い濃度に確保するように単位時間あたりの石炭消費量を定めた。電気炉中の亜鉛と鉛との蒸気の濃度を測定するために、蒸気-気体相を異なるエネルギーの2種の放射線でガンマ線にさらした。亜鉛と鉛との蒸気の濃度の変化を放射線の強さの変化に従って測定し、それによつて還元剤の供給速度を調節した。石炭の消費量は亜鉛および銅の化合物の還元に必要な化学量論量(精鉱1トンあたり9.7kgである)に加えて、純粋な炭素に対する計算で精鉱1トンあたり30kgであつた。高塩基性溶融スラグからの酸化銅は金属銅に還元され、この金属銅は電気炉の底部に沈降した。酸化亜鉛の還元中に生成した金属亜鉛の蒸気を電気炉から排出し、その後酸化し、次いで酸化された亜鉛昇華体の形態で採取した。亜鉛に關しての炉生産量は $59 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{hour}$ であつた。金属銅および抽出済みスラグを炉から排出した。

この例および例15の試験結果を表6に示す。

表6から次のことが目える。すなわち、固形炭

供給されたものである)と相互に混合した。装入物と再使用可能なダストとの混合物を酸素バーナによつて溶融室中に連続的に供給するように市販炭素(精鉱1トンあたり 390 Nm^3)に浮遊させた。装入物に關しての溶融帯域中の比装入量は1日につき 50 トン/m^2 であつた。高温の影響下で、装入物を点火し、溶融して高塩基性スラグ(化合物形態の銅3.23重量%を含有する)と金属銅との分散混合物を生成させた。この混合物を、純粋な炭素についての計算で精鉱1トンあたり4.7kgの量(炭素4.7kgは銅化合物の還元に必要な化学量論量である)で溶融帯域中に溶融体の表面上に導入されたコークス層を通過させた。分散高塩基性スラグがコークス層を通過中のとき、このスラグ中に含まれた酸化銅は金属銅に還元され、この金属銅は精鉱のフラッシュ精錬中に生成した金属銅と一緒になつた。

金属銅と高塩基性溶融スラグとを溶融帯域で比重により分離した。得られた金属銅を周期的に排出した。例0.93重量%を含有するスラグを電気

炉物質による高塩基性溶融スラグの処理帯域中の亜鉛と鉛との蒸気の十分に高い濃度を確保することによつて、スラグからの有価成分抽出段階での生産量を大幅に高めることおよび金属銅の質(このスラグ中の銅の含有量について)を向上させることが可能となる。

例 28

重量%で、銅23.25%、鉄30.58%、イオウ35.49%、亜鉛0.15%、鉛0.01%、二酸化ケイ素1.8%、酸化カルシウム2.57%、酸化アルミニウム1.44%、酸化マグネシウム0.99%を含有する 74 mcm 以下の粒子サイズを有する硫化物銅精鉱を、純粋な CaO についての計算でこの原料硫化物精鉱の20.2重量%をなす量の予め粉砕された石灰石(粒子サイズ: 1 mm 以下)と混合した。次いで、この装入物をその湿度が1重量%になるまで乾燥した(例1を参照せよ)。

この乾燥装入物を混合器に連続的に供給して再使用可能なダスト(これはフラッシュ精錬中にガスの清浄工程で採取された後、混合器に連続的に

炉に供給した。装入物のフラッシュ精錬中に生じたガスを精製してダストを放出し、次いで、このダストを採取し、フラッシュ精錬工程で使用するために戻した。電気炉に送入されたスラグから銅(ならびに亜鉛および鉛)を回収するために、コークス粉を純粋な炭素についての計算で精鉱1トンあたり5kgの量で炉中に溶融体の表面上まで連続的に装入した。炭素の作用を受けて、高塩基性溶融スラグとともに炉中に送入された酸化銅は金属銅に還元されて電気炉の底部に沈降した。スラグに關しての電気炉の比装入量は24時間あたり 18 トン/m^2 であつた。スラグの還元中に生成した一酸化炭素を少量の亜鉛蒸気とともに電気炉から排出し、その結果、空気と混合し、 CO_2 および酸化亜鉛に酸化され、次いで、これらをダストの形態で採取した。金属銅および高塩基性溶融スラグを電気炉から周期的に湯出した(プラントの容積が十分には大きくないため)。

石英形態での二酸化ケイ素を鉄1kgあたり4~5kgの量で溶融銅の表面上に負荷し、その後、溶

特開昭60- 92434 (25)

融銅に空気を吹込んで、金属銅の精製を行つた。
その結果、精製銅（銅99.2重量%を含有）および重量%で次の諸成分を含有するケイ酸塩スラグが生成した。

銅	36.6
亜鉛	0.3
鉛	0.1
鉄	9.2
酸化カルシウム	0.9
酸化アルミニウム	1.6
二酸化ケイ素	43.5

精銅および精製への供給物から回収された金属銅の全量は99.2%であり、そして精銅のフラッシュ精銅、次いで、コークスによる分散高塩基性スラグの処理中に得られた金属銅の全量は96.4%であつた。電気炉における高塩基性溶融スラグの処理中に、供給された精銅中の銅の2.84%が回収された。抽出済みスラグ中の銅の含有量は0.19重量%で、抽出済みスラグ中の亜鉛の含有量は0.09重量%であつた。

亜鉛	0.001
鉛	0.007
イオウ	0.30

この例ならびに例1の試験結果を表7に示す。
得られたデータから次のことが首える。すなわち、固形炭素質物質を分散高塩基性スラグの還元剤に使用することによつて、電気炉における固形炭素質物質による高塩基性溶融スラグの処理段階で、非鉄金属をこのスラグから回収するときの生産量を大幅に増大させることが可能になる。

この結果の金属銅は次の特性を有していた。

精銅のフラッシュ精銅中およびコークスによる分散溶融体の処理の進行中に得られた金属銅の組成は重量%で次のとおりである。

銅	98.0
鉄	0.58
亜鉛	0.001
鉛	0.007
イオウ	0.31

電気炉における高塩基性スラグの処理中に得られた金属銅の組成は重量%で次のとおりであつた。

銅	94.9
鉄	2.42
亜鉛	0.001
鉛	0.040
イオウ	0.10

金属銅の平均的な質の特性は両段階で得られ、その組成は重量%で次のとおりであつた

銅	97.85
鉄	0.63

表 6

基本的工程特性に関する還元剤投入条件の影響

No	特 性	例 15	例 27
1.	投入物に換算しての生産量〔24時間あたりのt/m ² 〕	50	61
2.	炭素質物質による高塩基性スラグの処理中の平均亜鉛揮発量〔亜鉛のkg/m ² ・hr〕	48	59
3.	抽出済みスラグの組成〔重量%〕		
	銅	0.46	0.42
	亜鉛	0.76	0.77
4.	亜鉛昇華体の組成〔重量%〕		
	亜鉛	69.3	67.3
	鉛	9.0	10.5
5.	昇華体の回収率〔%〕		
	亜鉛	94.2	94.3
	鉛	67.9	81.1
6.	金属銅の組成〔重量%〕		
	銅	94.5	95.6
	鉛	2.22	1.32
	亜鉛	0.91	0.79
	鉄	1.52	1.49
	イオウ	0.14	0.11
7.	金属銅中の銅回収率〔%〕	98.85	98.95

例 29

重量%で、銅 8.23%、鉛 1.53%、亜鉛 18.69%、鉄 21.41%、イオウ 34.22%、二酸化ケイ素 6.82%、酸化カルシウム 3.02%、酸化アルミニウム 0.35%、酸化マグネシウム 0.03%を含有する硫化物銅-亜鉛精鉱（粒子サイズ：74 μm 以下）を、純粋な CaO についての計算でこの原料硫化物の 16.5 重量%の鉄の水和石灰と混合した。次いで、この装入物を約 1 重量%の湿度まで乾燥した。

乾燥装入物を混合器に連続的に供給して再使用可能なダスト（これはフラッシュ精錬中にガスの清浄工程で採取された後、混合器に連続的に供給されたもの）と相互に混合した。装入物とダストとの混合物を市販酸液に浮遊させて酸液バーナによつて溶融室中に移送した。高温の影響下で、装入物を酸液の存在下で点火し、次いで、溶融して高塩基性スラグと金属銅との分散混合物を生成させた。次いで、混合物を比重により金属銅と高塩基性溶融スラグとに分離した。分離された金属銅を排出し、溶融スラグを電気炉に注入した。装

入物のフラッシュ精錬中に生成したガスを捕集してダストを放出し、次いで、このダストを採取し、フラッシュ精製工程での使用に戻した。スラグの注入はその量が10トンに達したときに終了した。そのとき、スラグは重量%で次の組成を有していた。

銅	2.12
亜鉛	16.92
鉄	22.69
二酸化ケイ素	7.22
酸化カルシウム	20.69
酸化アルミニウム	0.37

スラグ注入工程が一旦終ると、コークスをおおの炭素 87.8 Kp のバッチ量（銅、亜鉛および鉛の還元に必要な化学量論量の 25%）で電気炉内の溶融体の表面上に負荷した。先に加えたコークスを約 30 分間継続する反応で完全に使い果たした後にのみ、コークスの各後続分を装入した。炭素質物質を装入する直前に、スラグおよび金属銅の分析を行つてそれらに含まれる有価諸成分の含有量を

測定した。高塩基性スラグの処理から生じた亜鉛および鉛の蒸気を電気炉から排出した。その結果、これら蒸気は大気中で酸化され、次いで、これらを亜鉛および鉛の硫化物として採取した。銅、亜鉛および鉛をスラグから回収した後、スラグを電気炉から排出した。

試験結果を表 8 に示す。

得られたデータから次のことが言える。すなわち、炭素を化学量論量消費する場合、スラグによる非鉄金属の廃棄量はむしろ高いままである一方、炭素が 20~25% だけ化学量論量より過剰の場合、金属銅の質をそこなうことなしにこれら金属の損失を 2~3.5 倍減少させることができる。この例では、スラグ中の亜鉛残留含有量が 0.55 重量%になるまでのスラグからの亜鉛の平均比回収率は（最小量は $81 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{hr}$ 、最大量は $177 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。これは、固形炭素質物質を溶融体の表面上に装入する速度を低減することによつて炭化物の還元が意図的に遅延されたにもかかわらず事実であった。

表 7

基本的工程特性についての固形炭素質物質による分散高塩基性溶融体の処理の影響

No	特 性	例 1	例 2B
1.	フラッシュ精錬の炭層での比生産量、 $[\text{t/m}^2/24 \text{ hr}]$	50	50
2.	炭素の流量（100% O_2 ）、 $[\text{nm}^3/\text{T}]$	390	390
3.	金属銅の平均組成 〔重量%〕		
	銅	97.18	97.85
	鉄	0.22	0.63
	亜鉛	0.001	0.001
	鉛	0.019	0.007
	イオウ	0.11	0.30
4.	被処理生成物中の銅およびイオウの回収率〔%〕		
	金属への銅	99.12	99.24
	ガスへのイオウ	99.9	99.8
5.	スラグの処理中のスラグに因しての電気炉の生産量、 $[\text{t/m}^2/24 \text{ hr}]$	10	18

表 8

高塩基性スラグの処理中に得られた工程特性に
ついての炭素消費量の影響

No		炭素消費量、[亜鉛、銅および鉛の酸化物の還元 に必要な化学量論量(%)]						
		0	25	50	75	100	125	150
1.	スラグ組成(重量%)							
	銅	2.12	1.67	1.29	0.90	0.55	0.24	0.16
	亜鉛	16.92	13.9	9.50	6.25	3.27	0.55	0.38
	鉛	1.65	1.03	0.57	0.28	0.09	0.03	0.01
	鉄	22.69	24.19	25.61	26.96	28.22	29.33	29.30
	二酸化ケイ素	7.22	7.82	8.37	8.77	9.12	9.32	9.32
	酸化カルシウム	20.7	22.2	23.3	24.6	25.6	26.7	26.8
2.	高塩基性熔融体の処理中 に得られた金属銅の組成 (重量%)							
	銅	—	91.9	91.2	89.0	89.9	85.5	86.3
	亜鉛	—	0.33	0.84	1.27	1.18	0.95	0.69
	鉛	—	2.49	2.80	4.24	8.29	7.60	5.62
	鉄	—	0.23	0.23	0.26	0.27	1.55	2.11
3.	スラグによる銅の廃棄量(%)	2.50	1.90	1.39	0.92	0.54	0.23	0.16
4.	スラグによる亜鉛の廃棄量(%)	90.5	69.8	43.6	24.8	8.47	2.28	1.58

第1頁の続き

- ⑦発明者 ユーリー、イワノウイ
ツチ、サンニコフ ソビエト連邦ウスト・カメノゴルスク、プロスペクト、レ
ーニナ、58/1、カーペー、22
- ⑧発明者 イゴール、ミハイロウ
イツチ、チエレドニク ソビエト連邦モスクワ、ウーリツツア、ナリマノフスカ
ヤ、26、コルプス、3、カーペー、55
- ⑨発明者 アナトリー、ピョート
ロウイツチ、シチエフ ソビエト連邦ウスト・カメノゴルスク、プロスペクト、レ
ーニナ、60、カーペー、16
- ⑩発明者 ウラジミール、イワノ
ウイツチ、ヤルイギン ソビエト連邦ウスト・カメノゴルスク、ウーリツツア、ノ
ボシコルナヤ、5ペー、カーペー、13
- ⑪発明者 フェチエスラフ、ピョ
ートロウイツチ、クー
ル ソビエト連邦ウスト・カメノゴルスク、ウーリツツア、ス
タハノフスカヤ、59/1、カーペー、18
- ⑫発明者 イワン、グリゴリエウ
イツチ、ビハレフ ソビエト連邦ウスト・カメノゴルスク、ウーリツツア、コ
スミチエスカヤ、5/1、カーペー、20
- ⑬発明者 メルス、ザイネルガビ
エウイツチ、トグゾフ ソビエト連邦ウスト・カメノゴルスク、プロスペクト、レ
ーニナ、24、カーペー、14
- ⑭発明者 ウラジミール、ミハイ
ロウイツチ、フィヨー
ドトフ ソビエト連邦ノボクズネツク、プロスペクト、バルディ
ナ、21、カーペー、301

手 続 補 正 書

昭和59年 6 月 4 日

特 許 庁 長 官 若 杉 和 夫 殿

- 1 事件の表示
昭和58年 特 許 願 第198954号
- 2 発明の名称
硫化物銅および／または硫化物銅 -
亜鉛精鉱の処理法
- 3 補正をする者
事件との関係 特許出願人
フセソユーズヌイ、ナウチノ -
イスレドワーチエルスキー、ゴルノ -
メタルギチエスキー、インスチツート、
ツベトヌイフ、メタロフ
- 4 代 理 人
東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
電話東京 (211)2321大代表
4230 弁護士 猪 股 啓 三 郎
- 5 補正命令の日付
昭和59年 6 月 4 日
(発送日昭和59年 6 月 4 日)
- 6 補正により する発明の数
- 7 補正の対象
明細書の「特許請求の範囲」および「発明
の詳細な説明」の欄。

補正の内容

- (1). 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。
- (2). 下記の「フラッシュ」を「自溶」と補正する。

頁	行	頁	行	頁	行	頁	行
13	7	30	7	44	3~4	59	13
13	20	30	18	44	5	59	20
14	4	32	15~16	44	18	61	9
14	19	32	17	45	12	61	9
15	4	33	8	47	4	61	5~6 (下から)
16	10~11	33	12	47	9	63	14
17	11	33	14	49	8	71	17~18
18	8	33	17	50	19~20	72	5
21	4	34	2	51	20	72	9
24	5~6	38	1	52	2	72	11
26	19	38	11	57	7	74	5~6
28	9	40	10	57	19	74	16
28	13	40	14~15	58	2	79	9
30	1	43	11	58	4~5	80	9
30	5	43	16	58	6~7	86	7

頁	行
86	17
86	19
88	19
89	16
90	1
90	3
91	13~14
92	2
95	11
96	1
96	3
98	5

特許請求の範囲

1. 硫化物銅または硫化物銅 - 亜鉛の鉄含有精鉱を融剤および酸素の存在下で自溶精錬してスラグと金属銅または白色かわとの分散混合物を形成し、さらに熔融スラグ中に含まれた銅および亜鉛の硫化物を固形炭素質物質により還元して、亜鉛蒸気を含む蒸気 - 気体混合物と金属銅と回収されるべき非鉄金属を含むスラグとを形成させること、また前記蒸気 - 気体混合物を酸化して生成した酸化亜鉛を回収することからなる前記精鉱を処理する方法において、酸素の存在下での精錬の進行中に得られかつ酸化カルシウム + 酸化マグネシウム + 酸化第二鉄 + 酸化第一鉄合計量に対する二酸化ケイ素 + 酸化アルミニウム合計量の重量比 0.01 ~ 0.33 および酸化第二鉄 + 酸化第一鉄合計量に対する酸化カルシウム + 酸化マグネシウム合計量の重量比 0.19 ~ 0.76 を有する高塩基性スラグの生成を確保するのに十分な量の塩基性融剤または塩基性融剤とケイ酸塩融剤との混合物を精錬に供給し、

亜鉛および銅の還元に必要な化学量論量を超える量の固形炭素質物質を使用することを特徴とする精鉱の処理法。

- 2 ケイ酸塩融剤を使用して抽出済み高塩基性スラグ中の二酸化ケイ素の含有量を3~16重量%の範囲内に維持し、それに基づいて、そのスラグの溶融体を0.5~60度/分の速度でその完全固化温度まで冷却して自己分解性物質を生成させ、この自己分解性物質から非鉄金属を最終的に回収する。特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 3 ドロマイトを、カルシウム物質とともに塩基性融剤として使用しかつ酸化マグネシウム0.5~3.5重量%を含有する高塩基性溶融スラグの生成を確保するのに十分な量で精鉱に導入する。特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の方法。
- 4 固形炭素質物質を還元帯域に供給する速度を変えて、固形炭素質物質による高塩基性スラグの還元により生成した蒸気-気体混合物中の亜鉛含有量を最高レベルに維持する。特許請求の

範囲第1項乃至第3項のいずれかの1項に記載の方法。

- 5 高塩基性溶融スラグと金属銅または白色かわとの分散混合物を、高塩基性スラグの酸化銅の實質的な還元を確保するのに十分な量の固形炭素質物質により処理する。特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 6 生成した金属銅をケイ酸塩融剤の存在下で精製して、精製銅およびケイ酸塩スラグを得る。特許請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかの1項に記載の方法。
- 7 高塩基性溶融スラグと金属銅または白色かわとの分散混合物の炭素質物質による処理の進行中における酸素存在下での精鉱の自溶精錬中に得られた金属銅と、固形炭素質物質による高塩基性溶融スラグの処理により得られた金属銅とを、別々に排出する。特許請求の範囲第1項乃至第6項のいずれかの1項に記載の方法。
- 8 金属銅の精製中に生成したケイ酸塩スラグをケイ酸塩融剤として使用する。特許請求の範囲

第1項乃至第7項、第6項および第7項のいずれかの1項に記載の方法。

- 9 ケイ酸塩融剤を、精鉱の自溶精錬に使用するために供給する。特許請求の範囲第2項に記載の方法。
- 10 ケイ酸塩融剤を、精鉱の自溶精錬中に生成した溶融高塩基性スラグ中に導入する。特許請求の範囲第2項に記載の方法。
- 11 ケイ酸塩融剤を、非鉄金属に乏しい抽出済み高塩基性溶融スラグ中に導入する。特許請求の範囲第2項に記載の方法。
- 12 非鉄金属に乏しい抽出済みケイ酸塩スラグをケイ酸塩融剤として使用する。特許請求の範囲第11項に記載の方法。